



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

MATERIALES MULTIFUNCIONALES DE NITRURO DE SILICIO CON NANOESTRUCTURAS REFORZANTES BASADAS EN GRAFENO

Memoria presentada por:

M. Cristina Ramírez Maglione

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Directores:

Dra. M. Isabel Osendi Miranda

Dr. Pedro Poza Gómez

Instituto de Cerámica y Vidrio



Madrid 2014

ABSTRACT

This work examines the fabrication and properties of silicon nitride / graphene based nanostructures composites densified by the spark plasma sintering technique with the aim of proving the mechanical reinforcement effect expected by the excellent properties of the graphene fillers. Dense and homogeneous Si_3N_4 composites containing different type of carbon nanofillers were processed by dispersion of pristine graphene nanoplatelets, graphene oxide and unzipped multiwall carbon nanotubes into the ceramic slurry containing the ceramic matrix powders and sintering additives. Spark plasma sintering was selected as consolidation technique due to the lower temperatures and shorter times required for densification, compared to conventional sintering methods, preventing the damage of the carbon nanostructures.

Scanning and transmission microscopy combined with construction of Raman intensity maps revealed differences in the exfoliation degree of the nanofillers, which also influenced ceramic grain growth, and evidenced the orientation effect in the nanofillers due to uniaxial pressure applied during sintering stage. The strong orientation clearly differentiates the electrical and thermal behavior of the materials in the directions parallel and perpendicular to the graphene plane having also a significant role in these properties the crystalline quality of carbon lattice.

The low shear resistance between graphene layers in the nanostructures affects elastic modulus and hardness of the materials compared to monolithic Si_3N_4 producing a certain softening, however, the toughening effect of the three types of nanostructures was demonstrated for crack propagating perpendicular to the nanofiller alignment direction, being the bridging mechanism the main responsible of the toughness increase. Reduced graphene oxide nanosheets were the most effective reinforcements achieving 135% higher fracture toughness than Si_3N_4 under the same sintering and testing conditions.

On the top of that, the nanofillers induce an electrical response of the composites once they form a connected network for small concentrations indeed, therefore, being quite dependent of the exfoliation and again on the nanofiller orientation. Very similar

behavior is observed for the thermal conductivity of the composites, and with a heat flow rate for the orientations matching the graphene plane.

These results have shown that graphene nanoplatelets and nanoribbons can be used as effective fillers for ceramic composites with tailored properties intended not only for applications that require good mechanical performance but wear resistance, good heat conduction and electrical conductivity.

Esta tesis ha sido desarrollada en el marco de los proyectos MAT2009-09600 y MAT2012-32944; y gracias a la financiación del programa de becas JAE-Predoc del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Este trabajo no estaría completo sin plasmar su lado humano a través de mi agradecimiento a todas las personas que por su apoyo y amistad han tenido que ver en su consecución, empezando por la Dra. M. Isabel Osendi, a quien agradezco infinitamente por haberme dado la oportunidad de adquirir las bases de mi carrera investigadora en el Grupo de Cerámica Técnica del ICV, por su motivación, sus valiosas enseñanzas en el ámbito de los materiales cerámicos y por su constante preocupación no solo por mi progreso académico sino también por mi bienestar personal. Así mismo, agradezco al Dr. Pedro Poza de la Universidad Rey Juan Carlos por sus lecciones, dedicación y aportes en la caracterización por TEM, además de sus pertinentes consejos en lo que respecta al resto de los temas y su disposición a ayudar.

Agradezco además al Dr. Aurelio Climent de la Universidad Autónoma y al resto de profesores del departamento de Física Aplicada por interesarse desde un principio en mi proyecto académico.

Quisiera también agradecer a la Dra. Carmen Ocal del Instituto de Materiales de Barcelona, al Dr. Filipe Figueiredo de la Universidad de Aveiro y al Dr. Mauricio Terrones de *Penn State*, junto con sus correspondientes grupos de investigación, por haberme permitido realizar las estancias que han enriquecido este trabajo, de las que guardo un gran recuerdo por haber sido experiencias integrales. Pusieron a mi disposición los medios para sacar el mayor provecho a los experimentos de C-AFM, conductividad eléctrica en volumen y síntesis de nanocintas de grafeno, respectivamente, y se involucraron con gran interés en su planteamiento y la discusión de los resultados.

Además debo agradecer a la Dra. Sofía Vega por sus enseñanzas sobre la fabricación del óxido de grafeno y por su amistad.

Por otra parte, no podría dejar de mencionar a los otros miembros del Grupo de Cerámica Técnica, por su camaradería, sus consejos, conocimiento y apoyo en lo referente al procesamiento de materiales compuestos y conductividad térmica: los doctores Manuel Belmonte, Pilar Miranzo, Eugenio García y María Antonia Sainz; y por ofrecerme siempre su ayuda y experiencia: los ahora doctores Jesús González y Joanna Queiroz, así como Benito Román, Javier Llorente y el Dr. Andrés Nistal. También agradezco especialmente al Dr. Angel de Pablos, responsable de la técnica de spark plasma.

Quisiera además agradecer a la Dra. Sara Serena y al Dr. Adolfo del Campo por sus cuidadosas enseñanzas sobre los principios de las técnicas y la utilización de los equipos de AFM y Raman confocal.

A Marisa Rubio, Pedro Luque, Fernando Priego, Jose Jiménez y Antonio Tomás les agradezco haberme enseñado importantes pasos en la preparación de muestras: las técnicas de pulido y rectificado, el uso de la máquina de ensayos universal y la preparación de muestras de TEM, además de hacer ameno el aprendizaje por su alegre carácter.

Y quisiera agradecer a Ramón Escribano por su ayuda en los trámites administrativos de difícil gestión, al Dr. Emilio Criado por sus consejos y ánimos y a Ana, Rosa, Freddy, Sandra, David, Javier y Andrés porque han hecho de las comidas un momento para reír y descansar del trabajo.

Al resto del personal del ICV, de la administración, técnicos, investigadores, compañeros de despacho y demás becarios también expreso mi agradecimiento por su trato amable y porque de todos siempre he recibido ayuda si la he necesitado.

Ahora bien, todos estos años no habrían sido iguales si no hubiera tenido la certeza de que podía contar siempre con el apoyo de mi familia y amigos en cualquier decisión que tomara. A mis padres no tengo forma de agradecerles su sabiduría y la ayuda incondicional que me han dado siempre, además de haber sido los pilares de este doctorado, ella porque cada día que hablamos es como si pudiera volver a casa, haciendo que no me dé tanta nostalgia estar lejos y él porque desde un principio apoyó esta idea. A Tere, Aniella y Pedro les agradezco mucho la consideración y cariño que siempre me han brindado y de todos los momentos juntos así como del punto de vista que tiene cada uno sobre la vida he sacado lo mejor.

A todos mis amigos solo puedo decirles que si los hubiera imaginado a propósito, no hubieran sido mejores. Todos son una referencia para mí, allá donde estén, de cómo luchar por lo que se piensa y se quiere. Me conocen lo suficiente para saber que diré lo justo y que mis sentimientos son mucho más grandes que lo que pueda dar a entender con estas palabras. A Haydée le agradezco su amistad a lo largo de 25 años; a Gorka, apoyarme en cada cosa (hasta el acompañarme a buscar las vías de los ferrocarriles antiguos) y también que no le ha importado ninguna distancia para estar a mi lado; a Karla la suerte de que nos volviéramos a encontrar aquí y el tener siempre un buen consejo; a Zuri, el ser mi modelo de intransigencia; a David, por su amistad y sus recomendaciones literarias; a Dani, por su optimismo y su espíritu de libertad; a Sara, por su punto de vista claro, a Edu, por su tranquilidad; a Bruno y Migue por todas sus bromas y por tantas comidas compartidas en el campus de la UAM; a Jaime y Laura, gracias por todo su apoyo desde que nos conocimos hace siete años en Valencia y a Christian, Esteban y Mario, les agradezco por su amistad desde la época de la UCR y durante los años aquí en España. M. Carmen y Esteban, Angélica, Sandra, Esti, Iker, Iñaki, Silvia y Alberto siempre me han animado y sé que también se alegran de que esta etapa vaya a concluir.

ÍNDICE

Resumen	III
Agradecimientos	VII
Introducción	1
Objetivo	2
Estructura de la tesis	2
Capítulo 1: Fundamentos teóricos: El Si_3N_4 y su reforzamiento mediante nanoestructuras de carbono	5
1.1 Si_3N_4	6
1.1.1 Estructura y propiedades	6
1.1.2 Aplicaciones	10
1.2 Sinterización del Si_3N_4	11
1.2.1 Sinterización en fase líquida	11
1.2.2 Métodos convencionales de sinterización	13
1.2.3 Sinterización por spark plasma	14
1.3 Métodos y mecanismos de refuerzo	17
1.3.1 Si_3N_4 autoreforzado	21
1.3.2 1.3.2 Aumento de la tenacidad mediante el uso de refuerzos	24
1.4 Cerámicas con microestructura fina y nanocomposites	26
1.5 Uso de nanoestructuras de carbono en materiales compuestos de Si_3N_4	26
1.5.1 Negro de humo, carbono tipo diamante y diamante	27
1.5.2 Fibras de carbono	28
1.5.3 Nanofibras y nanotubos de carbono	30
1.6 Nanoplaquetas de grafeno	34
1.6.1 Grafeno	34
1.6.1.1 Estructura y métodos de obtención	34
1.6.1.2 Caracterización del número de capas	39
1.6.1.3 Aplicaciones	43
1.6.2 Nanoplaquetas de grafeno	44
1.6.2.1 Definición en el ámbito de los materiales compuestos	44
1.6.2.2 Producción	45
1.6.2.2.1 Nanoplaquetas de grafeno prístino: molienda y sonicación	46
1.6.2.2.2 Nanoplaquetas de óxido de grafeno	48
1.6.2.2.3 Choque térmico	49

1.6.2.3 Materiales compuestos cerámicos con nanoplaquetas de grafeno	50
1.6.2.3.1 Materiales de nanoplaquetas de grafeno /SiO ₂	51
1.6.2.3.2 Materiales de nanoplaquetas de grafeno/Al ₂ O ₃	52
1.6.2.3.3 Materiales de nanoplaquetas de grafeno/Si ₃ N ₄	53
1.6.2.3.4 Matrices de ZrO ₂ , ZrB ₂ , TaC y SiC con nanoplaquetas de grafeno	54
1.6.2.3.5 Biomateriales con nanoplaquetas de grafeno	54
Referencias del Capítulo 1	56
Capítulo 2: Procesamiento de los materiales	69
2.1 Matriz de Si ₃ N ₄ y aditivos de sinterización	70
2.2 Materiales compuestos con nanoplaquetas de grafeno prístino/Si ₃ N ₄	72
2.2.1 Nanoplaquetas de grafeno prístino	72
2.2.2 Mezclado con los polvos cerámicos	76
2.2.3 Sinterización por spark plasma	77
2.3 Materiales compuestos de nanoplaquetas de óxido de grafeno reducido/Si ₃ N ₄	79
2.3.1 Fabricación del óxido de grafeno	79
2.3.2 Mezclado con los polvos cerámicos	81
2.2.3 Sinterización por spark plasma	82
2.4 Materiales compuestos de nanocintas de óxido de grafeno reducido/Si ₃ N ₄	86
2.4.1 Fabricación de las nanocintas por apertura de MWCNTs	86
2.4.2 Mezclado con los polvos cerámicos	89
2.4.3 Sinterización por spark plasma	90
Referencias del Capítulo 2	91
Capítulo 3: Caracterización microestructural	93
3.1 Proceso de sinterización por SPS	94
3.2 Densidad y transformación de fase de α -Si ₃ N ₄ en los materiales compuestos	101
3.3 Distribución y estado de las nanoplaquetas y nanocintas en los composites	104
3.4 Tamaño de grano y fase intergranular	111
Referencias del Capítulo 3	124
Capítulo 4: Propiedades térmicas y eléctricas	127
4.1 Conductividad térmica del Si ₃ N ₄	128
4.2 Conductividad térmica del Si ₃ N ₄ monolítico fabricado por SPS	129
4.3 Conductividad térmica de los materiales de Si ₃ N ₄ con nanoplaquetas de grafeno	134
4.3.1 Conductividad térmica de los composites Si ₃ N ₄ /GNP	134

4.3.2 Conductividad térmica en materiales de Si_3N_4 con nanoplaquetas de óxido de grafeno.	141
4.4 Conductividad eléctrica y percolación de materiales compuestos de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno	143
4.4.1 Conductividad eléctrica y percolación de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$	144
4.4.1.1 Microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor de los composites de Si_3N_4 con GNPs	150
4.4.1.2 Conductividad eléctrica en función de la temperatura de composites de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$	156
4.5 Conductividad eléctrica de los materiales con nanoplaquetas y nanocintas de óxido de grafeno reducido.	159
Referencias del Capítulo 4	166
Capítulo 5: Propiedades mecánicas	171
5.1 Propiedades elásticas de los materiales	172
5.2 Dureza de los materiales	182
5.3 Tenacidad de los materiales	184
5.4 Módulo de rotura	205
Referencias del Capítulo 5	210
Capítulo 6: Consideraciones adicionales sobre la utilidad de los composites con nanoestructuras reforzantes.	213
6.1 Importancia del carácter multifuncional	214
6.2 Desarrollo de materiales cerámicos autolubricados	216
6.3 Mecanizado por electroerosión	222
Referencias del Capítulo 6	226
Conclusiones	227
ANEXO: Técnicas experimentales de caracterización	231
A.1 Mecanizado de muestras	232
A.2 Técnicas de caracterización de los materiales de partida	233
A.2.1 Microscopía electrónica de barrido	234
A.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	235
A.2.3 Microscopía electrónica de ultra alta resolución	236
A.2.4 Microscopía Raman confocal	237
A.2.5 Microscopía de fuerzas atómicas	238
A.2.6 Difracción de rayos X	239
A.3: Técnicas de medida de las propiedades eléctricas y térmicas	240
A.3.1 Análisis termogravimétrico	240

A.3.2 Difusividad térmica	241
A.3.3 Medidas de conductividad eléctrica	244
A.3.4 Microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor	248
A.4 Medida de las propiedades mecánicas	249
A.4.1 Indentación instrumentada	249
A.4.2 Espectroscopia de resonancia ultrasónica	251
A.4.3 Tenacidad a la fractura mediante flexión de probetas con grietas superficiales cortas	253
A.4.4 Módulo de rotura	257
Referencias del Anexo	258

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos 50 años las continuas necesidades para reducir el gasto energético y la búsqueda de procesos industriales de menor impacto ambiental han motivado la búsqueda de nuevos y mejores materiales. Además, las tecnologías emergentes y la miniaturización de componentes avanzan en el diseño de materiales con múltiples funcionalidades. En particular, en el campo de las “Cerámicas Avanzadas”, se están demandando materiales con mejor desempeño, que exhiban una mayor resistencia a la fractura, características conductoras y que permitan la reducción de los costos de producción.

Una de las características clave de las cerámicas, y al mismo tiempo la mayor desventaja, es su fragilidad. Siguiendo el criterio de Griffith, la resistencia mecánica de un material frágil solo se puede aumentar mediante la reducción del tamaño de defecto crítico o por el incremento de la tenacidad, sin embargo, el diseño de cerámicas más tenaces es una aproximación más interesante puesto que aumenta su fiabilidad. La tenacidad a la fractura se puede aumentar añadiendo inclusiones como fibras, “whiskers”, plaquetas o partículas que generan mecanismos de disipación de energía e inhiben la propagación de la grieta. El nitruro de silicio (Si_3N_4) es una de las cerámicas avanzadas más importantes debido a sus características intrínsecas y múltiples aplicaciones, razones por las cuales se ha escogido como el material base para esta investigación.

El término “nanocomposite” define materiales compuestos de más de una fase sólida donde al menos una de estas fases presenta dimensiones en el rango de los nanómetros. Las recientes investigaciones sobre el aislamiento del grafeno, sus excelentes propiedades y el desarrollo de métodos de síntesis escalables han hecho que estas nanoestructuras estén disponibles en las cantidades necesarias para ser usadas como inclusiones en materiales compuestos cerámicos. De esta manera, la presente investigación explora estos nuevos nanocomposites cerámicos buscando el

reforzamiento del nitruro de silicio así como la posibilidad de obtener nuevas funcionalidades.

Objetivo

El objetivo principal de esta tesis es analizar la efectividad de nanoplaquetas y nanocintas de grafeno, obtenidas por diferentes métodos, como reforzantes para materiales compuestos de Si_3N_4 , densificados por la técnica de sinterización por *spark plasma*, estudiando su influencia en la microestructura y en el comportamiento mecánico, eléctrico y térmico de los materiales.

Estructura de la tesis

En el primer capítulo se establece un marco teórico para el procesamiento y reforzamiento de Si_3N_4 con nanoestructuras de carbono. Se describen la estructura y propiedades del Si_3N_4 , así como la importancia que ha llegado a tener este material a nivel industrial. A continuación, se hace un breve repaso por las técnicas de densificación más utilizadas, centrando la atención en la sinterización por *spark plasma* y los métodos de reforzamiento que han resultado efectivos. Se mencionan distintos tipos de nanoestructuras de carbono que se han utilizado en la producción de materiales compuestos de Si_3N_4 con sus principales resultados, dando paso a la descripción de las nanoplaquetas de grafeno como posible material reforzante.

En el Capítulo 2 se desarrolla el procesamiento de los materiales compuestos, buscando las mejores condiciones para obtener una buena dispersión de las nanoestructuras de carbono en la matriz cerámica. Se presenta el sistema de Si_3N_4 más aditivos oxídicos de sinterización así como las distintas rutas de síntesis para obtener las nanoplaquetas y nanocintas de grafeno. Estos métodos son la exfoliación mecánica de nanoplaquetas de grafeno comerciales, la oxidación de hojuelas de grafito mediante el método de Hummers y la apertura de nanotubos de carbono de pared múltiple, también por un proceso de oxidación. Finalmente, la espectroscopia Raman se utiliza para

estudiar las diferencias en la reducción térmica de las capas de óxido de grafeno durante tratamientos previos y durante la sinterización.

La microestructura de los tres distintos tipos de composite fabricados se estudia en el Capítulo 3, mediante la observación de la densidad, transformación de fase y morfología de los granos de la matriz cerámica. Los cambios en la cristalinidad de nanoplaquetas y nanocintas debidos a las temperaturas y presiones de sinterización se analizan comparando imágenes de microscopía de barrido y de transmisión acompañadas de mapas de intensidad de las bandas Raman.

En el Capítulo 4 se estudian la respuesta eléctrica y térmica de los materiales compuestos, en las direcciones perpendicular y paralela al eje de prensado, mediante medidas de la difusividad térmica utilizando el método del pulso láser y medidas de conductividad eléctrica usando técnicas de corriente continua y de impedancia. Además se observa la distribución de la fase conductora de nanoplaquetas mediante microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor. Estos resultados se relacionan con las observaciones realizadas en el capítulo anterior sobre la anisotropía generada como consecuencia de la alineación de las nanoestructuras.

Las propiedades mecánicas de los materiales se presentan en el Capítulo 5, empezando con los resultados de los ensayos de microindentación para medir el módulo elástico y la dureza, que están complementados con la determinación de las constantes elásticas de una composición específica. El estudio se completa determinando la tenacidad a la fractura y resistencia mediante ensayos de flexión. El mecanismo de puenteo se propone como la principal razón para el incremento de la tenacidad observado.

Finalmente, el Capítulo 6 explora desde un punto de vista cualitativo, apoyado en dos ejemplos, la importancia del carácter multifuncional de los materiales compuestos adquirido con las nanoestructuras, que sirve para mejorar el desempeño de componentes de Si_3N_4 y permite el uso de nuevas técnicas de mecanizado. Las conclusiones de la tesis se presentan a continuación de este capítulo.

Un anexo con la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas, la preparación de las muestras y las condiciones de medida se puede encontrar al final de este trabajo.

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos: El nitruro de silicio y su reforzamiento mediante nanoestructuras de carbono

Los materiales compuestos han surgido para responder a la exigencia de contar con una combinación particular de propiedades distintas a las de los componentes individuales o de mejorar las prestaciones, alargando la vida de los productos. El nitruro de silicio, cerámica avanzada con muchas aplicaciones, no ha sido la excepción. A lo largo de más de un siglo de investigación se han conseguido controlar los procesos que intervienen en su fabricación y desarrollar métodos para mejorar su desempeño. En este punto, los resultados de trabajar con una microestructura fina de tamaños de grano inferiores a una micra se reflejan en el aumento de la dureza y la resistencia a la flexión. Esta microestructura necesita de fases reforzantes con tamaños comparables y excelentes propiedades, y es donde las nanoestructuras de carbono, como los nanotubos y las nanoplaquetas de grafeno, aparecen como candidatos idóneos, abriendo las posibilidades a otras propiedades funcionales.

1.1 Si₃N₄

1.1.1 Estructura y propiedades

El nitruro de silicio, con fórmula estequiométrica Si₃N₄, existe mayoritariamente en dos fases cristalinas α y β , de tipo hexagonal. La fase α , perteneciente al grupo espacial P3₁C con parámetros de red $a=b=7.75 \text{ \AA}$, $c=5.62 \text{ \AA}$ [1], se caracteriza por ser inestable a altas temperaturas, por lo cual se transforma en la fase β mediante un proceso de solución - precipitación. La fase β , pertenece al grupo espacial P6₃ y sus parámetros de red son $a=b=7.60 \text{ \AA}$, $c=2.91 \text{ \AA}$ [2]. En materiales policristalinos sinterizados bajo ciertas condiciones, la fase β -Si₃N₄ suele desarrollar granos elongados y facetados que crecen a lo largo del eje c produciendo una microestructura con especial relevancia para las propiedades mecánicas que se denomina autoreforzada [3], y que recuerda a la que se obtendría por la introducción de *whiskers* o fibras de este u otro material en una matriz de Si₃N₄ con granos equiaxiales. Un ejemplo de este tipo microestructura se muestra en la Fig. 1.1 para un material de Si₃N₄ con sinterizado con aditivos de Al₂O₃ e Y₂O₃.

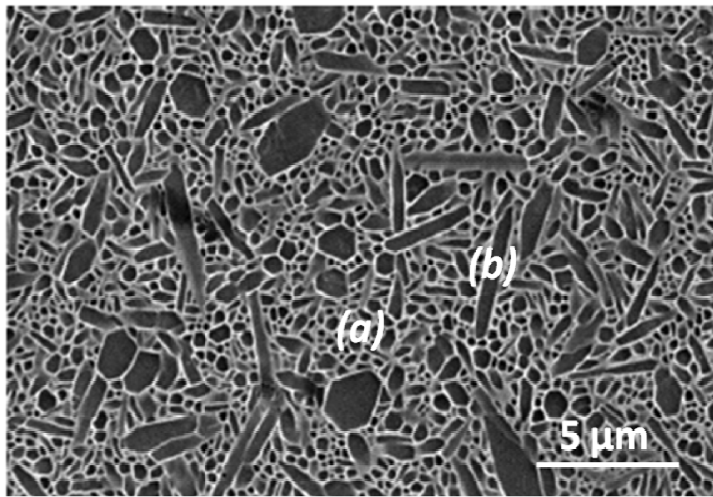


Figura 1.1 Micrografía electrónica de barrido de la superficie de una muestra de Si₃N₄ denso, donde se aprecia la morfología de los granos de las fases (a) α -Si₃N₄ y (b) β -Si₃N₄ [4]

Ambas fases se pueden describir como tetraedros con el silicio ocupando la posición central y los átomos de nitrógeno situados en los vértices, con la diferencia de que la fase α presenta orden de apilamiento de planos de tetraedros rotados, con una

periodicidad tipo ABCD y la fase β tiene un orden de apilamiento AB. La fase α se aleja más de la estructura ideal debido a distorsiones producidas por la alta solubilidad del oxígeno que se ha cuantificado entre el 0.05 y el 1 % [2]. En la Fig. 1.2 se han simulado las estructuras de las fases α y β .

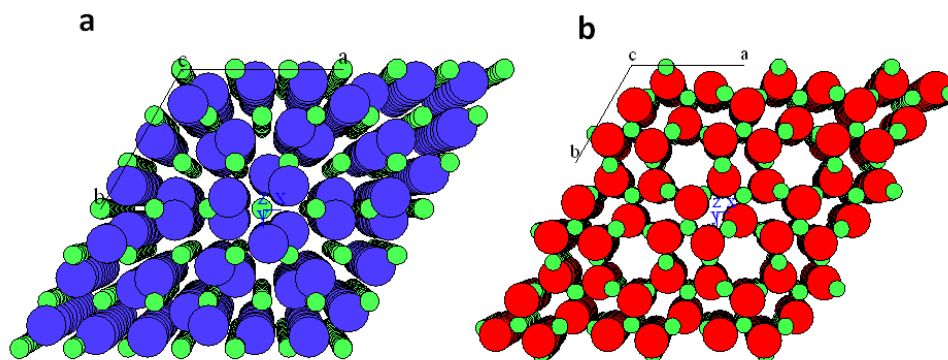


Figura 1.2. Estructura de las fases **a)** α - Si_3N_4 y **b)** β - Si_3N_4 , obtenidas con el software *CaRIne 3.1*.

En 1999 se reportó la formación de una fase cúbica (γ - Si_3N_4) [5] a temperaturas por encima de 1900 °C, aplicando presiones de 15 GPa, caracterizada por una dureza entre 30-43 GPa y una densidad también mayor que la de las otras fases, pero difícil de procesar para aplicaciones estructurales. Así mismo, puede obtenerse Si_3N_4 de tipo amorfo en películas delgadas por técnicas de deposición química en fase de vapor de baja presión (LPCVD, "low pressure chemical vapor deposition") y deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD, "plasma enhanced chemical vapor deposition") [6].

Las propiedades del Si_3N_4 monolítico están determinadas por la microestructura del material, siendo ésta modificada a través de tres factores, el tamaño de los polvos de partida y la relación de fases α - Si_3N_4 / β - Si_3N_4 que contienen, la composición y cantidad de aditivos de sinterización, y las condiciones (temperatura, presión y atmosfera) de sinterización.

Los polvos de Si_3N_4 se sintetizan por distintos métodos empleados comercialmente y que consisten en reacciones del silicio o compuestos de silicio en atmósferas de nitrógeno o amonía, donde interviene también la temperatura. Entre los más conocidos

se encuentran, la nitridación, la reducción carbotérmica y la descomposición térmica de diimidaz [7]. Las características más importantes que determinan la calidad de los polvos de Si_3N_4 viene influida por su estrecha distribución de partículas de fino tamaño – submicrométrico- y alta superficie específica, y el bajo contenido de impurezas, siendo el control de impurezas de oxígeno el más afectado por el proceso de fabricación. Actualmente la mayoría de los materiales de nitruro de silicio se sinterizan a partir de polvos ricos en fase α , ya que la densificación se ve favorecida. Sin embargo, la adición de una pequeña proporción de cristales de fase β , que actúan como núcleos, permite obtener materiales que contienen una alta proporción de granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ con elevada relación de aspecto, lo que favorece enormemente el incremento de la tenacidad y la conductividad térmica.

Los agentes que favorecen el proceso de densificación, también conocidos como aditivos, se añaden a los polvos de nitruro de silicio, y son generalmente óxidos metálicos y de tierras raras que reaccionan con el SiO_2 nativo que cubre la superficie de los granos, formando una fase líquida a elevadas temperaturas que al enfriar el material, generalmente permanece como fase amorfa en los bordes de grano y en los puntos triples [7]. Este proceso se conoce como sinterización en fase líquida, y en el concurren varios fenómenos, la disolución de los granos de la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en el líquido formado por los aditivos y la sílice, la sobresaturación del líquido y consiguiente precipitación en forma de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y posteriormente el crecimiento del grano [4]. Dependiendo de la cantidad y tipo de aditivos utilizado, la fase formada a partir de éstos y que quedará distribuida en el borde de grano, puede ser amorfa o cristalina. La cristalización parcial de la fase vítrea también puede obtenerse mediante un tratamiento térmico posterior a la densificación.

Distintos factores como temperatura, presión, tiempo y tipo de atmósfera intervienen en los distintos métodos de sinterización de los polvos de nitruro de silicio. Dependiendo de cada uno de estos factores se puede obtener una gran variabilidad en la microestructura del producto final. En general una matriz fina está asociada con materiales de alta dureza y alto módulo de rotura, mientras que si se favorece la

transformación de fase y el crecimiento de grano, se obtienen materiales más tenaces y fiables.

El Si_3N_4 se caracteriza también por una alta resistividad eléctrica, lo que permite su aplicación como capa aislante en dispositivos electrónicos. Datos de medidas de impedancia compleja han mostrado que a baja temperatura no hay distinción entre la resistividad del borde de grano y la del interior del grano, sin embargo, por encima de 600 K, se producen procesos de polarización y concentración de portadores de carga que disminuyen la resistividad del grano frente a la de la fase vítrea [8].

La conductividad térmica intrínseca del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, determinada por métodos numéricos, se halla el rango de $200\text{-}320 \text{ W}\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$ [9], con la mayor conductividad en la dirección del eje c. Sin embargo, los valores obtenidos experimentalmente presentan una importante reducción con respecto a estos valores teóricos, producida por procesos de dispersión de fonones en los que el factor extrínseco dominante es la presencia de impurezas de oxígeno [9].

En cuanto al desempeño mecánico, las propiedades más importantes para aplicaciones estructurales son la resistencia y la tenacidad. Esta última puede variar generalmente en un rango de $3\text{-}12 \text{ MPam}^{1/2}$, relacionado con el control del tamaño y forma de los granos y la composición de la fase intergranular. Además se han conseguido altos módulos de rotura ($\sim 1000 \text{ GPa}$) debido la disminución de los defectos por mejoras en el procesamiento [7]. Otras propiedades que presenta el Si_3N_4 son alta resistencia a la corrosión y buen comportamiento frente al desgaste. En la tabla 1.1 se han listado las principales propiedades del Si_3N_4 y los rangos en los que se pueden encontrar.

Tabla 1.1. Propiedades del Si_3N_4 denso [10]

Densidad (gcm^{-3})	3.16-3.20
Dureza (GPa)	16-22
Módulo elástico (GPa)	300-330
Módulo de rotura (MPa)	400-950
Tenacidad ($\text{MPam}^{1/2}$)	3.4- 8.2
Resistividad (Ωm)	10^{13}
Conductividad térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	15 -50

1.1.2 Aplicaciones

El uso del Si_3N_4 a nivel industrial ha estado motivado tanto por las buenas propiedades tribológicas como por su resistencia al ataque químico o a los ambientes de alta temperatura. Aquí se debe distinguir entre los productos sinterizados por reacción (RBSN, “reaction bonded silicon nitride”), que presentan baja densidad pero complejidad de diseños, y el nitruro de silicio denso, con el que se realizan mayoritariamente formas simples y robustas.

Inicialmente gran parte de la investigación sobre materiales de Si_3N_4 denso estuvo impulsada por el desarrollo de motores de combustión que trabajasen a mayor temperatura, y por tanto fuesen más eficientes. Sin embargo, los problemas asociados con la reproducibilidad y los elevados costes de procesamiento orientaron la estrategia tecnológica hacia producción de pequeños componentes, como válvulas, boquillas, también pistones, rodamientos y rotores expuestos a medios sin, o con poca, lubricación (Fig. 1.3). El otro sector destacado en la aplicación industrial de los materiales de Si_3N_4 es el de herramientas de corte utilizadas para el mecanizado de determinados componentes metálicos.

El desarrollo de materiales compuestos, por ejemplo los fabricados mediante la adición de BN, TiN, MoSi_2 o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ ha tenido un efecto positivo en las aplicaciones por mejora de la resistencia ante el desgaste, las formas de mecanizado y la estabilidad ante metales requerida en la industria de refractarios [7]. De esta manera la introducción de

nanoestructuras de carbono también puede llevar a mejoras similares que aumenten el campo de aplicaciones de estos materiales.



Figura 1.3. Ejemplo de productos comerciales de nitruro de silicio.

1.2 Sinterización del Si_3N_4

1.2.1 Sinterización en fase líquida

Como se mencionó anteriormente, debido a la baja difusividad que presenta el Si_3N_4 [7], para obtener materiales con alto grado de densificación, el proceso debe llevarse a cabo en presencia de una fase líquida de alta viscosidad que se forma a altas temperaturas. Esta fase, formada por los aditivos, añadidos en pequeñas proporciones, favorece la velocidad de densificación y el crecimiento de grano. Estos procesos están controlados por gradientes de tensiones capilares generadas a nivel molecular, por la relación de la cohesión entre las partículas del líquido y la adhesión con las partículas de sólido y, a su vez, por una buena solubilidad del sólido en el líquido [11].

La sinterización en fase líquida puede dividirse en tres etapas (Fig 1.4),

- (i) **Reordenamiento:** Una vez que se ha formado el líquido a una temperatura inferior a la de sinterización, las partículas se reordenan bajo tensiones capilares compresivas.

(ii) **Solución-precipitación:** Ocurre el transporte de masa por solubilidad del sólido en el líquido y cambia la forma de los granos para acomodarse eficientemente. Las partículas pequeñas se disuelven y favorecen el crecimiento de las partículas más grandes.

(iii) **Crecimiento de grano**

Entre los principales aditivos que se utilizan para formar la fase líquida se encuentran el MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , NdO_3 , Yb_2O_3 , WC y BN [12], solo por mencionar algunos, y se pueden agregar de forma independiente o como mezcla, dependiendo de las características microestructurales sobre las que se quiera influir ya que la composición y cantidad de aditivos afectan la temperatura y grado de transformación de la fase α a la β .

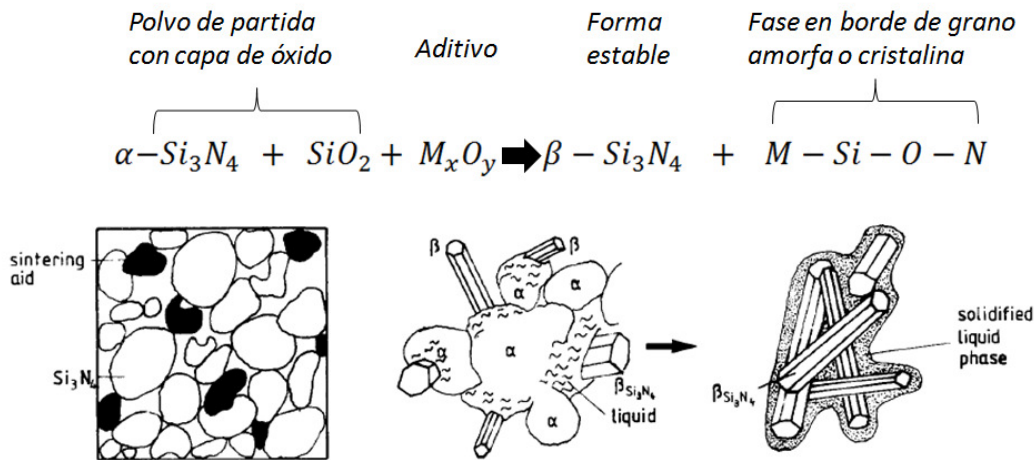


Figura 1.4. Esquema de sinterización en fase líquida del Si_3N_4 . [4][10]

1.2.2 Métodos convencionales de sinterización

Para la densificación de materiales basados en Si_3N_4 se han utilizado comúnmente las técnicas de sinterización por reacción (RBS, “reaction bonded sintering”), prensado en caliente (HP, “hot press”), prensado isostático en caliente (HIP, “hot isostatic press”) y sinterización por presión de gas (GPS, “gas pressure sintering”). Un resumen de las temperaturas y tiempos de sinterización utilizados en cada técnica, así como la densidad y módulo de rotura de los materiales densificados se muestra en la tabla 1.2.

En la RBS no ocurre una sinterización en el sentido estricto sino que la misma reacción ($3\text{Si}\text{O}_2 + 2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2(\text{g})$) permite la unión de las partículas de Si_3N_4 que se van formando, obteniéndose materiales con un valor aproximado de porosidad del 30% [6] y densidades cercanas a 2.5 g/cm^3 [13-14]. Un producto más denso se obtiene con el uso posterior de otra técnica.

La técnica de HP, permite obtener muestras densas con módulos de rotura a temperatura ambiente en el orden de 900 Mpa [7] gracias a la aplicación de altas presiones uniaxiales, sin embargo, la geometría de las muestras debe ser simple. La densificación de materiales de Si_3N_4 con formas grandes y complejas ha sido posible con el desarrollo de equipos HIP como efecto de la presión en todas direcciones que ejerce el gas dentro de la cámara que contiene la muestra [12].

En la técnica GPS, se utilizan sobrepresiones de N_2 para hacer posible la sinterización del Si_3N_4 a temperaturas muy elevadas, a las que, en condiciones normales, ocurriría la descomposición del material [15].

Tabla 1.2. Resumen de técnicas convencionales de sinterización del Si_3N_4 [4,7,10]

Técnica	Temp. Sint. (°C)	Tiempo sint.	% ρ_{th}	σ_f (Mpa) RT
RB	1400	Días	80%	200-270
HP	1600-1800	Horas	>90%	800-1000
HIP	1700	Horas	>90%	800-1000
GPS	1800-2000	Minutos-Horas	>97%	700-1000

1.2.3 Sinterización por spark plasma

La sinterización por *spark plasma* (SPS, “spark plasma sintering”) pertenece a un conjunto de métodos conocido como técnicas de sinterización activada por corriente eléctrica (ECAS, “electrical current activated sintering”). Estas técnicas tuvieron un largo período de experimentación entre los años 1930 a 1970 pero no se desarrollaron equipos de ámbito comercial hasta dos décadas después.

El proceso de *spark plasma* consiste en introducir el polvo que se va a consolidar en un troquel, normalmente de grafito, que se coloca entre dos pistones de grafito que también actúan como electrodos. A través de los pistones se hacen pasar pulsos cortos de corriente continua, que generan calentamiento por efecto joule y simultáneamente se aplica una presión uniaxial. Un esquema de la configuración del equipo se puede ver en la figura 1.5. Además, el proceso se realiza en vacío o en una atmósfera inerte para evitar la oxidación de los componentes. En general, las principales diferencias con el prensado en caliente son las altas velocidades de calentamiento (>100 °C/min) producidas al pasar la corriente eléctrica a través del molde y del material (en caso de que este sea conductor), junto con los efectos de exposición a un campo eléctrico que se reflejan en un aumento de la difusión [16] y mejor distribución de la fase líquida [17] y, como consecuencia de todo ello, se usan tiempos más cortos y menores temperaturas de densificación. Por ejemplo, en la tabla 1.2 se puede ver que utilizando HP el proceso de densificación se completa en tiempos iguales o superiores a 1 h, sin embargo, se ha llegado a densificar Si_3N_4 por SPS en tiempos inferiores a 20 min.

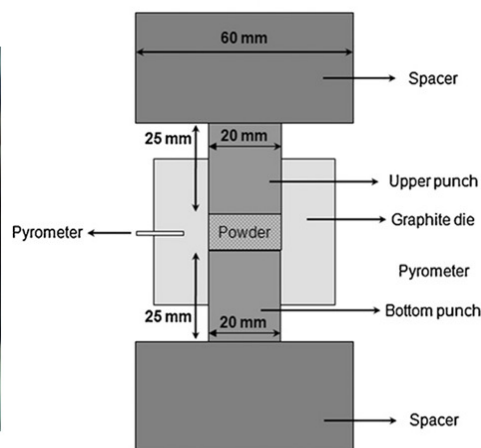
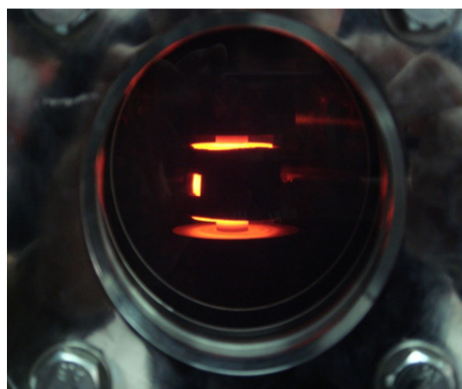


Figura 1.5. Izquierda: Imagen del troquel de grafito protegido con una manta de fibra de grafito, visto a través de la ventana del equipo de SPS (DR. SINTER, SPS510CE) durante un ciclo de sinterización. Derecha: esquema del sistema de troquel/pistones con dimensiones [18].

Se le dio el nombre de “spark plasma sintering” porque, como describe Tokita [19], el inicio de cada pulso da lugar a la formación de pequeñas descargas eléctricas en el espacio entre partículas, produciendo localmente altas temperaturas que limpian la superficie de especies adsorbidas y mejoran la reactividad de las partículas.

Sin embargo, no hay acuerdo en que se produzca este fenómeno. Wang y su grupo [20], al densificar polvos de Al_2O_3 en un equipo de sinterización activada por plasma, concluyeron que no se producía la formación de descargas puesto que no obtuvieron mejor homogeneidad de la microestructura o mejores propiedades del material consolidado comparando con materiales densificados por otras técnicas. Por otra parte, en un experimento diseñado por el grupo de Yanagisawa y colaboradores [21], sí se registró mediante un microscopio óptico el proceso de descargas y formación de cuellos entre partículas de cobre sometidas a una presión de 6.9 Mpa y densidad de corriente de 117 A/mm^2 . Se ha propuesto que las descargas ocurren al inicio de la sinterización cuando aún no hay mucho contacto entre las partículas y que dependen de la densidad de corriente, duración y frecuencia de los pulsos.

Chaim [22], analizó el efecto del tamaño de partícula en el proceso de densificación por SPS de polvos de MgO y YAG, concluyendo que, para partículas con diámetros menores a 400 nm, hay mayor acumulación de carga eléctrica en la superficie

de las partículas, aumentando la probabilidad de formación de plasma a temperaturas más bajas que si se utilizan polvos de mayor tamaño.

En 1995, Nishimura y su grupo [23], partiendo de polvos β - Si_3N_4 con 5 wt% Y_2O_3 y 2 wt% MgO , demostraron que era posible fabricar nanocerámicos de Si_3N_4 utilizando la técnica de SPS. Obtuvieron una densidad cercana al 98% con respecto a la densidad teórica, y además, cambiando los polvos de partida por α - Si_3N_4 , fabricaron un material con la clásica microestructura bimodal con una temperatura 100 °C menor a la usada en el prensado en caliente.

Desde entonces se ha utilizado la sinterización por spark plasma para la fabricación de una amplia gama de materiales basados en Si_3N_4 , como nanocomposites de $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ a partir de polvos de Si-C-N y Si_3N_4 donde la cantidad de aditivos tiene gran influencia en el tamaño de grano [24], α y β – SiAlON s [25-26] o materiales conductores de $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ [27].

La gran versatilidad de la técnica ha permitido que tan solo modificando el área de contacto entre troquel y electrodos se puedan fabricar materiales de Si_3N_4 con función gradiente, como los descritos por Belmonte et al. [18], que presentan disminución en el contenido de fase alfa de 70 % y aumentos en la tenacidad de fractura del 60 % a lo largo de los 4 mm de espesor de las muestras.

En la tabla 1.3 se muestran los parámetros de sinterización de los materiales anteriormente descritos. Se puede ver que las temperaturas máximas alcanzadas son menores a las de las técnicas convencionales (tabla 1.2) y se han utilizado velocidades de calentamiento entre 100 – 335 °Cmin⁻¹.

Tabla 1.3 Ejemplo de parámetros típicos de sinterización del Si_3N_4 por SPS

Polvo de partida	Temp. Sint. (°C)	Tiempo a máxima T (min)	Presión (MPa)	Ref.
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1550	8.5	50	[23]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	1600	7	50	[23]
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	1650	6	50	[23]
SiCN	1600	10	80	[24]
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$	1600	10	40	[27]
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	1600	5	50	[18]

1.3 Métodos y mecanismos de refuerzo del Si_3N_4

Las cerámicas se caracterizan por presentar un comportamiento frágil, es decir, que bajo la aplicación de altas cargas, el inicio de la fractura y su propagación ocurren rápidamente debido a la alta concentración de tensiones en regiones muy pequeñas del material (defectos). Por esta razón, gran parte de la investigación en materiales cerámicos avanzados, y en particular sobre nitruro de silicio, está enfocada al desarrollo de materiales más tenaces, que soporten la energía almacenada en el frente de grieta o que la disipen, con el interés en que su uso en aplicaciones estructurales no se vea limitado y que las propiedades mecánica en ambientes de alta temperatura no se vean reducidas.

Griffith e Irwin desarrollaron durante la primera mitad del sXX, teorías sobre la propagación de una grieta en un material, demostrando que la tensión crítica necesaria para ello viene dada por:

$$\sigma_c = \left(\frac{2EG}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

Donde E es el módulo elástico del material, G se le da el nombre de energía disponible para la fractura o tasa de liberación de energía elástica y a está relacionada con la longitud de la grieta [28].

El análisis anterior de σ_c en términos de energía también se puede llevar a cabo a partir de la distribución de las tensiones alrededor del frente de grieta, donde aparece la

tenacidad de fractura, una propiedad definida como el valor crítico del factor de intensidad de tensiones por encima del cual una grieta se propaga produciendo la fractura catastrófica de un material. Es decir, es la medida de la resistencia a la propagación de una grieta, y está relacionada con la energía necesaria para que ocurra la fractura. Se puede expresar matemáticamente mediante la relación:

$$K_C = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad (1.2)$$

K_C se conoce como factor crítico de intensidad de tensiones, Y es un factor geométrico, σ_c es el esfuerzo crítico bajo la que se produce la fractura (ecuación 1.1) y a es el tamaño del defecto [38]. Cuando la separación de las superficies de la grieta se produce en modo de apertura (Fig 1.6 a), K_C se escribe como K_{IC} , para distinguirlo de los otros dos modos, el de deslizamiento (Fig 1.6 b) K_{IIc} , y el de rasgado (Fig 1.6 c) K_{IIIc} .

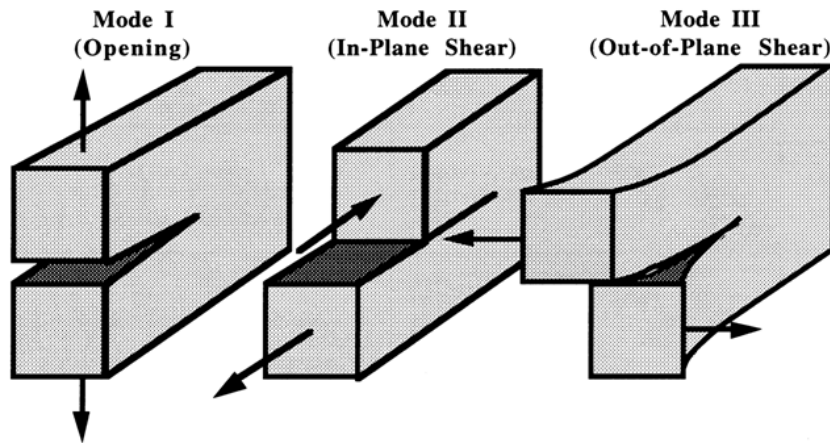


Figura 1.6 Diagrama esquemático de los modos de separación de las superficies de la grieta. [29]

El aumento de la tenacidad en materiales cerámicos se obtiene generando mecanismos en la vecindad del frente de grieta que disipan su energía de propagación (Fig. 1.7). Ritchie [30] clasificó los mecanismos extrínsecos (se producen detrás del frente de grieta), aplicables tanto a metales como a cerámicas y composites, en cuatro grupos:

- (i) *Deflexión*: Desvío del camino de la grieta fuera de la dirección en la que se genera máxima tensión.
- (ii) *Mecanismos de la zona de apantallamiento*: Zonas dilatadas rodeando la grieta, como las producidas por la transformación tenaz y la generación de micro-grietas, entre otros.
 - Transformación tenaz: Ocurre cuando el material cerámico contiene otro material disperso que experimenta una transformación de fase debido a tensiones, que resulta en deformaciones por cizalla y aumento del volumen en la zona que rodea el frente de grieta tendiendo a cerrarla. El caso más estudiado es el del ZrO_2 .
 - Generación de microgrietas: Se producen por tensiones residuales entre la matriz y las partículas reforzantes. Las microgrietas se abren aumentando también el volumen alrededor de la grieta.
- (iii) *Mecanismos de apantallamiento por contacto*: Contacto directo entre las superficies de la grieta por rugosidad, deslizamiento de las superficies o puenteo por ligamentos.
 - Puenteo: Si la intercara entre la matriz y los ligamentos (por ejemplo fibras largas o whiskers) es débil, con el avance de la grieta se van produciendo tensiones de cizalla desuniéndolos y dejándolos intactos. Estos ejercen esfuerzos que tienden a cerrar los labios de la grieta. Mediante este mecanismo algunos materiales llegan a presentar un comportamiento pseudoplástico.
- (iv) Combinación de (ii) y (iii).

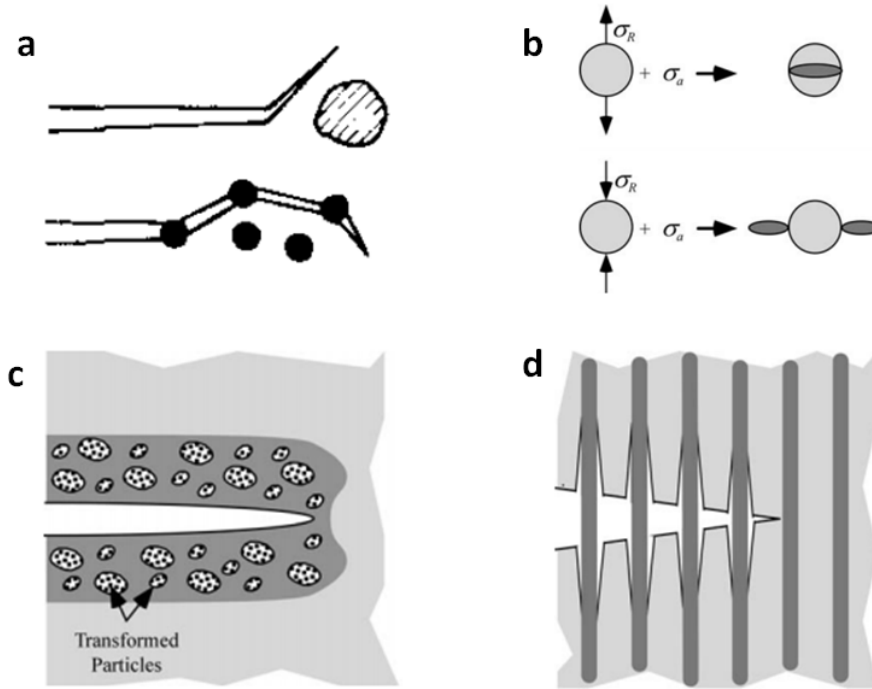


Figura 1.7 Algunos mecanismos de aumento de la tenacidad en materiales cerámicos. **a)** Desvío de la grieta, **b)** formación de microgrietas (dependiendo de las diferencias en los coeficientes de expansión térmica, las tensiones residuales pueden provocar la fractura de las partículas o de la intercara con la matriz cerámica), **c)** transformación tenaz y **d)** puenteo por ligamentos.[29-30]

Algunos de los procesos descritos anteriormente pueden favorecerse en los materiales de Si_3N_4 mediante una adecuada selección, tanto de los polvos de partida y de los aditivos, como de los parámetros utilizados en la sinterización para favorecer el crecimiento y la orientación de los granos, y además, mediante la introducción de partículas, plaquetas y fibras de diversa composición con el cuidado de que no se reduzca en gran medida la resistencia del material.

En la ecuación 1.2 se puede ver cómo σ_c , el esfuerzo crítico a partir del cual ocurre la fractura también conocido como resistencia, depende de la tenacidad y del tamaño del defecto. En un material policristalino denso con una distribución particular de tamaños de grano o en un material compuesto con segundas fases reforzantes, el grano o la partícula de mayor tamaño actúan como defecto crítico a , por lo cual la mejora en las propiedades mecánicas debe llegar a un compromiso entre los efectos sobre la tenacidad y la resistencia que producen estos distintos métodos [31].

1.3.1 Si_3N_4 autoreforzado

El nitruro de silicio autoreforzado se obtiene mediante el desarrollo de una estructura bimodal que consiste en una cantidad significativa de granos elongados de la fase β dispersos en una matriz de granos equiaxiales de menor tamaño (fase α). El crecimiento anormal de los granos $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ puede obtenerse introduciendo núcleos de esta fase en los polvos de partida, usando aditivos que promuevan el crecimiento ya que determinan la velocidad de transporte de masa y mediante tratamientos térmicos en la etapa final de sinterización.

Como se mencionó anteriormente, en la última etapa del proceso de sinterización, el Si_3N_4 precipita en su forma más estable β . En la dirección $[001]$ de los cristales se produce un crecimiento más rápido que en la dirección $[210]$, de modo que los cristales de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ aparecen elongados [3]. Para explicar este tipo de crecimiento se han formulado varias teorías que lo relacionan con diferencias entre los potenciales químicos, y con la segregación discriminada de la tierra rara —empleada como aditivo en el proceso de sinterización— en las distintas facetas del cristal. Así se ha observado, por ejemplo, que los átomos de La (en materiales sinterizados con La_2O_3) se posiciona en superficie, próximo a las posiciones de los átomos de Si del Si_3N_4 , en la cara, impidiendo el crecimiento diametral (Fig 1.8) [32] .

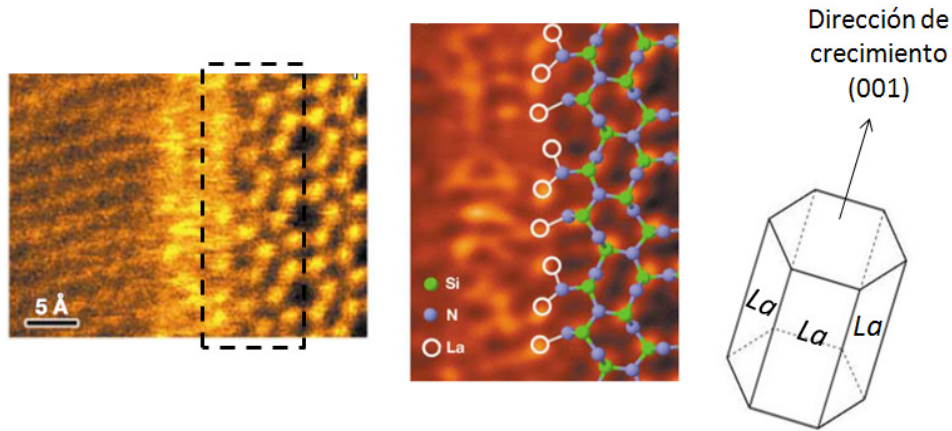


Figura 1.8 Imagen de barrido por microscopía electrónica de transmisión (STEM, “scanning transmission electron microscopy”) de resolución atómica, que muestra la intercara entre la fase vítrea y un grano de β - Si_3N_4 , con una reconstrucción que permite observar como el La se ubica en las caras prismáticas permitiendo el crecimiento de grano sólo en la dirección del eje c [32].

La relación entre tenacidad y cantidad de fase β se ha investigado desde que en los años 70, Lange [33] obtuvo una variación en el valor de K_{IC} de 4.2 a 6 $\text{MPam}^{1/2}$ incrementando la cantidad de fase α de los polvos de partida, y observó el aumento en la relación de aspecto de los granos β - Si_3N_4 . Los aditivos que han demostrado mejores resultados en cuanto a favorecer el crecimiento de granos alargados son los sistemas Y_2O_3 - Al_2O_3 , Nd_2O_3 - MgO , Y_2O_3 - CeO_2 , Y_2O_3 - MgO [34].

Un sistema de tres aditivos como el propuesto por Pysik y Beaman [35], compuesto por MgO - Y_2O_3 - CaO también ha permitido la formación de materiales con granos β finos y elongados. Obtuvieron una tenacidad de 8 $\text{MPam}^{1/2}$ y consiguieron mejorar hasta 9.1 y 9.4 $\text{MPam}^{1/2}$ con tratamientos térmicos de 2 h a 1900 °C y 1950 °C respectivamente.

En la tabla que se muestra a continuación se recogen cuatro métodos seguidos por distintos autores para obtener microestructuras autoreforzadas con los correspondientes valores de tenacidad y parámetros de sinterización.

Tabla 1.4. Otros ejemplos de valores altos de tenacidad alcanzados por aumento de la relación de aspecto de la fase β -Si₃N₄.

Técnica	K _{IC} (MPam ^{1/2})	Ref.
Semillas β -Si ₃ N ₄ + extrusión	11	[36]
Semillas β -Si ₃ N ₄ +tratamiento térmico a 1950 °C	8.4	[37]
Aditivos Y ₂ O ₃ - MgSiN ₂	10	[38]
Tratamiento térmico a 1900 °C	8	[39]

Los granos alargados de la fase β permiten la aparición de mecanismos de desvío de la grieta, puenteo y extracción si permanecen intactos a medida que el frente de grieta se aproxima y pasa [40]. Este comportamiento es similar al de los materiales compuestos reforzados con fibras o whiskers en los que una condición necesaria para que se produzca el reforzamiento es el despegue de la intercara fibra-matriz. Si las intercaras son fuertes, las grietas de la matriz se propagan directamente a la fibra, pero si las intercaras son débiles, una vez que se produce la desunión, las fibras experimentan tensiones compresivas radiales que mantienen el contacto con la matriz y la fricción originada por su deslizamiento se opone a la apertura de la grieta hasta que las fibras se rompen y son extraídas [41].

En el del Si₃N₄ el carácter de las intercaras está influenciado por la unión de los granos β y la fase intergranular formada por los aditivos. Becher y colaboradores han estudiado configuraciones que producen distintos tipos de unión, por ejemplo, las intercaras débiles pueden favorecerse por la introducción de defectos en el SiO₂ de la fase intergranular sustituyendo el oxígeno por un par de iones flúor cuyo enlace F-F es más débil [42], o por una alta relación Y: Al en los aditivos [40].

Un aumento adicional de la tenacidad se puede obtener orientando todos los granos elongados en una dirección determinada, lo que produce, para tratamientos prolongados a elevada temperatura que el grano crezca sin ningún impedimento (Fig. 1.9 b). De esta forma, para la orientación adecuada, que sería perpendicular a la dirección de crecimiento de los granos elongados, se consiguen los valores más altos de tenacidad descritos en este material, 14 MPam^{1/2} [3].

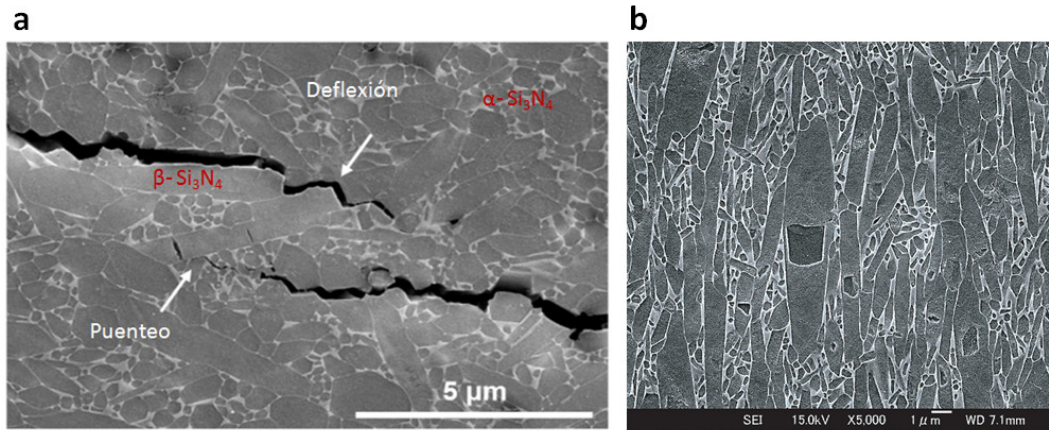


Figura 1.9 a) Observación del recorrido (izqda. a derecha) de una fisura producida por una indentación Vickers en un material de Si_3N_4 reforzado, donde se observa la deflexión de la grieta por un grano prismático y el puenteo por ese mismo grano y posterior nucleación de la fisura en otra zona. **b)** Orientación preferente de los granos obtenida por uso de semillas de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ y técnica de campo magnético rotatorio [3].

1.3.2 Aumento de la tenacidad mediante el uso de refuerzos

La utilización de segundas fases como elemento de refuerzo en el desarrollo de materiales de Si_3N_4 tenaces comenzó en la década de 1980, con resultados interesantes pero en general más discretos que los conseguidos en el material auto-reforzado. Particularmente destacada es la incorporación de refuerzos de SiC del tipo plaquetas o whiskers.

Kodama y colaboradores [43] apostaron por la introducción de whiskers y partículas porque permitían fabricar materiales isótropos, y en el caso de los primeros, los mecanismos de extracción y puenteo podían actuar. Por su parte, las partículas, podían inducir deflexión y/o formación de microgrietas, disminuyendo la energía disponible para la propagación de la grieta. Por ejemplo, con un 20 % en volumen (vol.%) de whiskers de SiC en el Si_3N_4 se obtenía un valor de K_{IC} de $7.5 \text{ MPam}^{1/2}$, mientras que al usar partículas de SiC de $74 \mu\text{m}$ de diámetro este valor aumentaba a $8.5 \text{ MPam}^{1/2}$. La combinación de whiskers y partículas de SiC ($40 \mu\text{m}$) les dio los mejores resultados, $\sim 10 \text{ MPam}^{1/2}$.

Otros grupos argumentan que el carácter de la intercara creada por el borde de grano del Si_3N_4 y el SiC es más bien fuerte, por lo que los whiskers de SiC son más efectivos a alta temperatura cuando la fuerza interfacial disminuye [44].

Baril, Tremblay y Fiset [45] optaron por estudiar el reforzamiento que producían las plaquetas de SiC como alternativa al uso de whiskers, porque estos podían originar problemas de homogeneidad y entorpecían la densificación del material compuesto. Utilizaron hasta un 30 % en volumen de plaquetas y obtuvieron aumentos de aproximadamente 12 % en el módulo elástico, 6 % en la dureza y 30 % en la tenacidad, mientras que, como se observa generalmente, el módulo de rotura se reducía.

Pooterman *et al*, coincidieron en el efecto beneficioso de un 10 wt% de plaquetas de SiC en materiales de Si_3N_4 sinterizados con $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [46]. Las plaquetas se orientaban perpendicularmente al eje de prensado y se producía un incremento de la tenacidad en esta dirección de hasta 22 %, atribuido también a fenómenos de desvío de la grieta y puenteo.

Sajgalik y colaboradores [47] reportaron que en nano-micro composites de SiC/ Si_3N_4 desarrollado a partir de SiNC amorfo, que al sinterizar produce inclusiones de SiC de 5-100 nm en los granos de Si_3N_4 , se reducía la tenacidad con respecto al material monolítico pero aumentaba la resistencia a la flexión y la fluencia a 1300 °C.

En el caso de partículas, la introducción de TiN en la matriz con el objetivo de incrementar la conductividad eléctrica (10^3 Sm^{-1} para 25 % en volumen), también ha producido un aumento moderado de la tenacidad cercano al 40% [48]. Así mismo han resultado efectivos, el BN, el TiB_2 , o la combinación $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, sin embargo pueden ser difíciles de sinterizar o en determinadas condiciones son inestables y se descomponen en otros productos [7].

1.4 Cerámicas con microestructura fina y nanocomposites

El diseño de cerámicas con tamaños de grano $\sim\mu\text{m}$ ha producido importantes incrementos en propiedades como la dureza y la resistencia de los materiales. En el caso más extremo, para tamaños $\sim 100\text{ nm}$, ocurren fenómenos de superplasticidad (deslizamiento de las fronteras de grano sin cambios en la morfología de los granos) al deformar el material a alta temperatura. Para conseguir microestructuras nanométricas se requieren polvos de partida muy finos y temperaturas bajas y tiempos cortos de sinterización, para evitar el crecimiento de grano.

Por otro lado, la fabricación de nanocomposites a través de la introducción de refuerzos con una, dos o las tres dimensiones $\sim\text{nm}$, y por tanto con una superficie específica de contacto elevada, también provoca una modificación en las propiedades de la intercara que puede llevar a mejorar no solo la tenacidad, sino también la resistencia a la fluencia, la estabilidad térmica, la resistencia química y el comportamiento ante el desgaste.

1.5 Uso de nanoestructuras de carbono en materiales compuestos de Si_3N_4

Las excelentes propiedades mecánicas y estabilidad a alta temperatura en ambientes no oxidantes de estructuras basadas en carbono como fibras, hojuelas de grafito, y nanotubos han dado paso a su uso intencional en materiales compuestos generando materiales con propiedades mecánicas y tribológicas iguales, y en muchos casos mejores a las de la matriz de partida. Otros alótropos del carbono, como las variedades amorfas y el diamante, también se han utilizado aunque en menor medida, por lo que solo se mencionarán brevemente.

1.5.1 Negro de humo, carbono tipo diamante y diamante.

El negro de humo (CB – carbon black), un tipo de carbón amorfo obtenido de la combustión parcial de hidrocarburos, puede fabricarse en forma de agregados de tamaño nanométrico exhibiendo elevada superficie específica, entre 100-1000 m²/g [49]. Su aplicación en materiales de Si₃N₄ se ha limitado a la producción de materiales porosos de SiC/Si₃N₄ [50], si bien también se han referenciado materiales densos de CB/Si₃N₄ pero se utilizan generalmente a efectos comparativos, ya que no producen incrementos en la tenacidad de los materiales sinterizados [51-52]. En particular sirven para poner de manifiesto mejora en propiedades mecánicas y/o tribológicas de otras nanoestructuras de carbono.

El carbono tipo diamante (DLC – diamond like carbon), se fabrica generalmente mediante técnica de sputtering o CVD y se ha utilizado solo como recubrimiento de alta dureza de piezas densas de Si₃N₄ para ensayos tribológicos [53-54]. También se han utilizado recubrimientos de partículas de diamante en herramientas de corte de SiAlON [55].

El uso de partículas de diamante en y sobre materiales compuestos de Si₃N₄ densificados por técnicas asistidas por corriente eléctrica, con una temperatura máxima de 1550 °C, ha resultado efectivo para evitar la grafitización del diamante [56], discutida anteriormente por Noma y Sawaoka [57]. De esta forma, obtuvieron un incremento de la tenacidad del 233 %, con partículas de diamante de 30 µm de diámetro, y de un 100 %, cuando el tamaño se reducía a 2 µm. Recientemente se ha fabricado un material de muy alta dureza (41 GPa) compuesto de c-Si₃N₄ y nanopartículas de diamante, a partir de polvos de Si₃N₄ con grafito sinterizados a 2000 °C y aplicando 18 GPa de presión [58].

1.5.2 Fibras de carbono

Los primeros materiales compuestos de C/Si_3N_4 se fabricaron gracias al desarrollo espectacular de las fibras de carbono durante la segunda mitad del siglo XX. Las fibras de carbono (C_f) no pueden considerarse nanoestructuras pero sirven como antecedentes a los nanotubos de carbono puesto que los mecanismos de reforzamiento que producen son similares. Se obtienen de precursores como el poliacrilonitrilo (PAN), el alquitrán o la celulosa [59], que después de un tratamiento térmico para orientar los planos gráficos con el eje de la fibra y reducir los defectos, pueden alcanzar valores de resistencia a la tracción por encima de 3000 MPa (Fig. 1.10 a). Los diámetros típicos de las fibras de C se encuentran entre 3-10 μm . En la figura 1.10 b) se puede observar cómo está conformada una fibra de carbono típica.

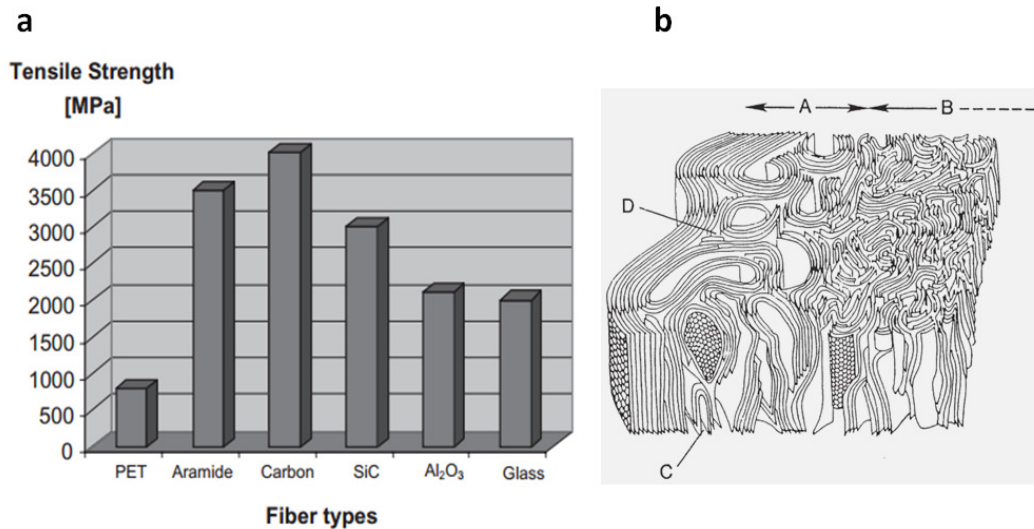


Figura 1.10 a) Resistencia a la tracción de algunas fibras comúnmente utilizadas en materiales compuestos. Las fibras de carbono exhiben los valores más altos de resistencia. **b)** Estructura de una fibra de carbono de PAN donde se observan la superficie (A), el núcleo (B) y defectos en la disposición de las capas (C,D) [59]

Guo y su grupo [60] reportaron en 1982, basados en un trabajo previo sobre Si_3N_4/C_f con fibras de PAN, que la incorporación de partículas de ZrO_2 a los polvos y la sinterización por HP a 1450 °C utilizando LiF, MgO y SiO_2 como aditivos, evitaba la degradación de las fibras y la formación de grietas en la matriz por diferencias en los

coeficientes de expansión térmica. La tenacidad de fractura del Si_3N_4 con 30 vol.% de fibras de carbono alineadas, aumentaba en 275 % con respecto al material monolítico.

Nakano *et al* [61] compararon la energía absorbida por impacto Charpy en materiales compuestos de $\beta\text{-SiC} / \text{C}_f$, $\alpha\text{-SiAlON} / \text{C}_f$ y $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{C}_f$ sinterizados por HP, observando un mayor efecto reforzante en el SiC, con mayor ocurrencia de mecanismos de extracción (pull-out) que en los otros dos materiales. Sin embargo, el material de Si_3N_4 alcanzó la mayor densidad relativa y la menor porosidad.

El trabajo de fractura y energía invertida en procesos de pull-out de fibras de carbono unidireccionales en una matriz de Si_3N_4 fue también determinado por un método no convencional de tenacidad que consiste en un ensayo de flexión en 3 puntos de probetas entalladas en caras opuestas con un pin colocado en la entalla de la cara a compresión [62] (Fig. 1.11). Este método evitaba la delaminación y el fallo y deformación de la zona a compresión. Se concluyó que el carácter de la intercara fibra/ matriz era débil, sin formación de enlaces químicos y se midieron distancias de extracción inferiores a 500 μm con trabajo de fractura entre 100 - 200 kJ/m^2 .

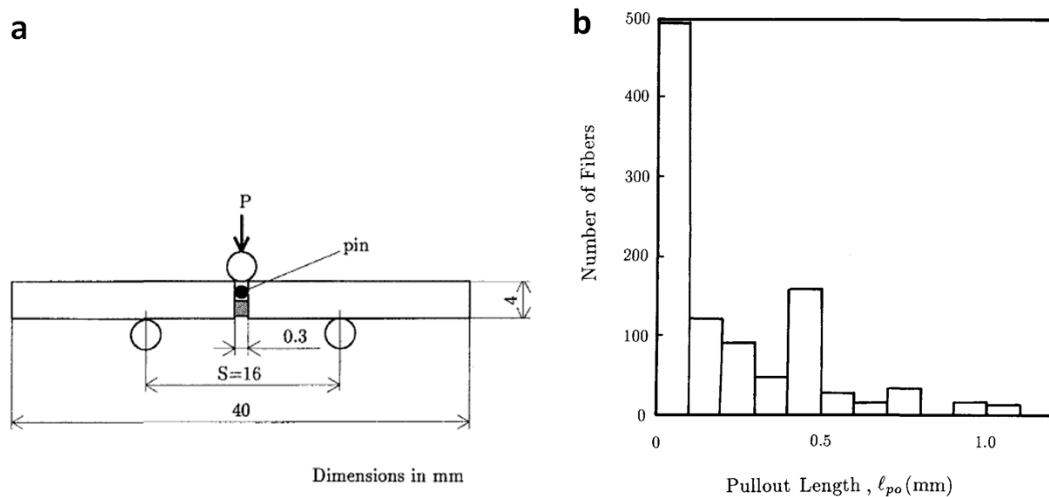


Figura 1.11 a) Diagrama esquemático del ensayo de flexión en tres puntos utilizado para evaluar la tenacidad de materiales de Si_3N_4 con fibras de carbono. **b)** Histograma de las distancias de extracción.

De acuerdo con el trabajo de Hyuga y su grupo [63], el uso de fibras con el plano de grafito altamente orientado, resultó también efectivo en la fabricación de Si_3N_4 autolubricado. Se introdujeron contenidos entre el 1-20 vol.% de fibras en materiales sinterizados por HP a 1950 °C, consiguiendo el mayor aumento en la tenacidad desde 8 $\text{MPam}^{1/2}$ hasta 11 $\text{MPam}^{1/2}$ para el 1 vol.%, y se observó que a partir del 5 vol.% se formaba una capa continua de grafito en el sistema tribológico de ensayo frente a un contra-cuerpo de Si_3N_4 en condiciones secas que reducía el coeficiente de fricción en un 75 % comparado con el Si_3N_4 monolítico.

1.5.3 Nanofibras y nanotubos de carbono

Las nanofibras de carbono son nanoestructuras con elevada relación de aspecto (longitud/diámetro), que se obtienen generalmente a partir de la reacción de un gas rico en carbono con un agente catalítico (metálico) sobre un sustrato. Las condiciones de temperatura, flujo y composición del gas influyen en la estructura de las nanofibras que varía desde largos cilindros o nanotubos pasando por conos superpuestos hasta nanocintas (Fig. 1.12), aunque frecuentemente se suele llamar nanofibras de carbono solo a los apilamientos de conos (fig. 1.12 b). Estas nanoestructuras han encontrado muchas aplicaciones en el desarrollo de partes para dispositivos electrónicos y materiales compuestos de tipo polimérico, siendo los nanotubos de carbono, los más estudiados y utilizados debido a su calidad y a la orientación de las capas, si bien las nanofibras resultan más económicas.

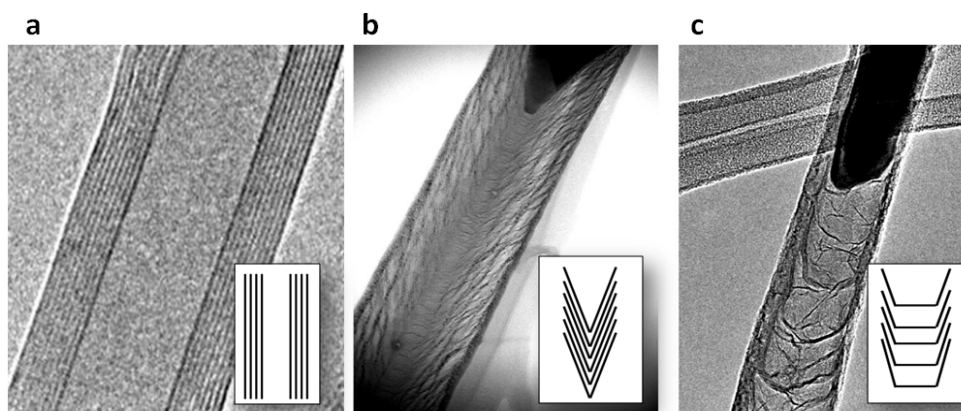


Figura 1.12 Algunas nanofibras de carbono según el tipo de apilamiento. **a)** Nanotubos de carbono [64], **b)** estructura cónica o de espiga [65], **c)** estructura de cono truncado o “bambú”[65].

Los nanotubos de carbono (CNTs) fueron reportados por primera vez por lijima en 1991 [66]. Pueden ser de pared simple (SWCNTs), en los que una capa de átomos de carbono con red hexagonal, a la que más adelante llamaremos grafeno, se curva formando un cilindro, o de pared múltiple (MWCNTs), dando lugar a cilindros concéntricos con diámetros que alcanzan hasta 100 nm y longitudes en el orden de decenas de μm a mm [67]. El hecho de tener una estructura continua en la dirección longitudinal les confiere excepcionales propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en comparación con las nanofibras que exhiben diferente orientación de los planos gráfiticos con respecto al eje de la fibra.

En 1997, Peigney y su grupo [68] desarrollaron un método de crecimiento in-situ de CNTs en polvos de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ (alúmina dopada con Fe) que densificaron por HP, pero los CNT formaban aglomerados y la tenacidad del composite disminuía con respecto al material sin nanotubos. Un año después, Ma *et al.* [69] reportaron la fabricación de un material compuesto de SiC con 10 % en peso de CNTs, mezclado CNTs con los polvos cerámicos en baño de ultrasonidos y prensado en caliente a 2000 °C en atmósfera de argón. Los incrementos registrados en el módulo de rotura y la tenacidad fueron respectivamente del 6 y 13 %. A partir de estos trabajos iniciales, se desarrolló una fuerte labor investigadora en este campo para evaluar el efecto de estos nano-refuerzos en la mayoría de las cerámicas estructurales, y atendiendo muy especialmente a las dificultades que entrañan su procesamiento, como la obtención de dispersiones

homogéneas de CNTs, la calidad de las intercaras CNT/matriz que activen mecanismos de reforzamiento extrínsecos y, por supuesto, la posible degradación de los CNTs durante la fabricación de los composites.

Balázsi y su grupo [70] compararon en 2003 el módulo elástico y módulo de rotura (MOR, también resistencia a la flexión) del Si_3N_4 cuando se le añadían CNTs, Cfs, CB y grafito, sinterizando los polvos a 1700 °C por HIP. Las densidades obtenidas fueron muy bajas aún cuando el contenido de nanotubos y fibra de carbono eran del 1 % en peso. Los CNTs se encontraron aglomerados y en algunas muestras tanto la fibra como los nanotubos sufrieron procesos de degradación. Para evitar la pérdida de las nanoestructuras por descomposición y formación de SiC a las temperaturas requeridas por técnicas convencionales como GPS y HP, Tatami y col. [71-72], propusieron añadir a los aditivos TiO_2 y AlN, que reducen la temperatura de sinterización del Si_3N_4 , demostrando que era posible obtener materiales homogéneos y densos con una conductividad eléctrica de 79 Sm^{-1} , sin disminuir las propiedades mecánicas, al añadir 1.8 % en peso de CNTs.

Otra vía más efectiva para la conservación de los nanotubos durante la densificación, llevada a cabo casi en forma simultánea, fue el uso de la técnica de SPS. Zhan et al. [73], reportaron en 2003 un incremento en la K_{IC} del 190 % al añadir 10 % en volumen de SWCNTs al Al_2O_3 sinterizado por SPS a 1150 °C, aduciendo este efecto a factores como el logro del 100 % de la densidad teórica, la buena dispersión y óptima intercara entre refuerzo y matriz, la escasa degradación de los nanotubos, y el uso de SWCNTs con propiedades mecánicas superiores a los MWCNTs. Los altos valores de tenacidad que referían plantearon una controversia sobre la validez del método de indentación en materiales como estos en los que la formación de las grietas radiales se veía atenuada [74]. Por otra parte, a través de posteriores estudios la técnica de SPS se confirmó como muy beneficiosa y se empezó a utilizar de forma usual en la consolidación de materiales compuestos, y en particular para Si_3N_4 con CNTs [75].

De hecho, Corral y su grupo [76] obtuvieron un aumento de la tenacidad en el Si_3N_4 de 5.7 a 8.48 $\text{MPam}^{1/2}$ introduciendo 2 % en volumen de SWCNTs. El mezclado con

los polvos cerámicos lo realizaban en medio acuoso utilizando surfactantes y la densificación se realizó en el SPS a 1600 °C. Sin embargo, al aumentar el tiempo de mantenimiento a esta temperatura se observó el efecto inverso ya que el material monolítico exhibía mayor tenacidad que el reforzado, debido al desarrollo de los granos elongados de β - Si_3N_4 , cuya influencia sobre el aumento de la resistencia a la fractura era mayor que la ejercida por los nanotubos. Los procesos de extracción y puenteo fueron claramente registrados.

En cuanto a la dispersión y funcionalización de CNTs para lograr una distribución homogénea y una buena unión con la matriz cerámica, pueden destacar varios procedimientos. Inicialmente, la molienda en medio orgánico [77] y la dispersión mediante ultrasonidos [78] han sido los métodos más utilizados para romper los aglomerados de nanotubos, unidos por fuerzas de Van der Waals. Cuando se utilizaban dispersiones acuosas el empleo de surfactantes era necesario para mantener cierta estabilidad en las suspensiones. También ha resultado útil la oxidación de los CNTs con ácidos como HNO_3 o mezclas de HNO_3 y H_2SO_4 a temperaturas superiores a 50 °C. Estos tratamientos crean grupos C=O, C-OH y C-OOH en la superficie y los extremos de los nanotubos y generan de esta forma posibles zonas de anclaje con la matriz [79]. Por otro lado, se han probado varios tipos de recubrimientos sobre los nanotubos, como por ejemplo con Al_2O_3 , o SiC para favorecer el proceso de sinterización [80]; o en el caso de Si_3N_4 , utilizando una capa doble de BN/ SiO_2 para aumentar la tenacidad del compuesto con respecto al material sin funcionalizar, e incluso el Si_3N_4 monolítico [79].

También se han conseguido materiales compuestos de MWCNTs / Si_3N_4 con funcionalidades adicionales al reforzamiento mecánico. Inicialmente, Osendi y su grupo [81] obtuvieron materiales densos y homogéneos por la técnica de SPS utilizando como aditivos Y_2O_3 - Al_2O_3 y métodos de ultrasonidos para la dispersión de los CNTs. La sinterización a 1550 °C, para contenidos de nanotubos de 1.8 % en volumen produjo un composite rico en fase alfa que no mostraba reducción en la tenacidad a la fractura aunque, la dureza y el módulo elástico sí se veían afectados, reduciéndose un 18% y un 11 % respectivamente. En un trabajo posterior [82], observaron que para contenidos muy bajos de CNTs se formaba una red percolada que aumentaba la conductividad

eléctrica de 10^{-13} S/m para el material monolítico a 10^{-2} S/m para el composite con 0.9 % vol. de MWCNTs. Además, González-Julián et al. reportaron que para contenidos entre 1.5 – 8.3 vol% de CNTs en el Si_3N_4 se obtenían excelentes propiedades tribológicas [83], pues los nanotubos, eran continuamente extraídos de la matriz durante el ensayo de desgaste y formaban una capa lubricante que reducía el coeficiente de fricción del material hasta en un 40 % y el volumen de desgaste en un 50 %. Las características de estos composites Si_3N_4 /MWCNT posibilitaron la fabricación de un micro-rotor de Si_3N_4 (Fig 1.13) [84] utilizando la técnica de electroerosión (EDM, “electrical discharge machining”), con excelente acabado superficial.

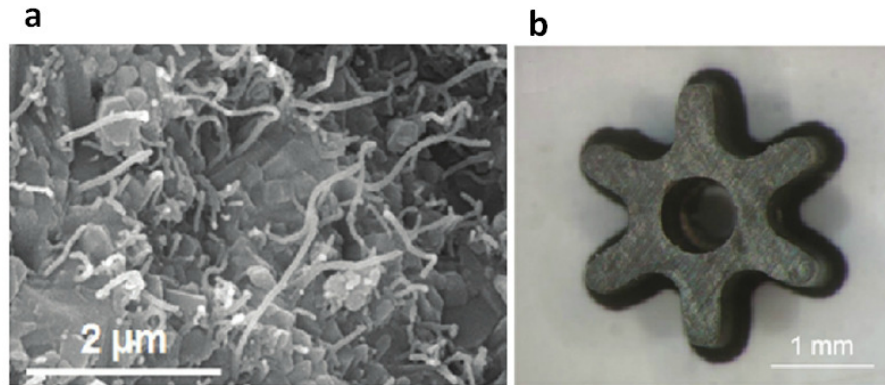


Figura 1.13 a) Superficie de fractura de un material compuesto de Si_3N_4 con MWCNTs sinterizado por técnica de spark plasma. Se observa la buena distribución de los nanotubos de carbono y la extracción de los mismos. **b)** Micro-rotor mecanizado por electroerosión gracias a la excelente combinación de propiedades de los materiales utilizados [84].

1.6 Nanoplaquetas de grafeno, una alternativa prometedora

1.6.1 Grafeno

1.6.1.1 Estructura y métodos de obtención

A finales de la década de los 30s, Landau [85] había predicho la imposibilidad de existencia de cristales bidimensionales porque las fluctuaciones térmicas que serían del orden de las distancias entre átomos harían inestable la estructura. No fue hasta 2004

que Novoselov, Geim y col. [86], a quienes otorgarían el premio Nobel en 2010 por este hallazgo, reportaron el aislamiento estable del primer cristal bidimensional por medio del clivaje micromecánico del grafito y confirmaron sus extraordinarias propiedades. Casi simultáneamente, Kim y su grupo [87] constataron también este descubrimiento. La relevancia de su trabajo no fue solo debida a la fácil obtención de la monocapa, sino a los sorprendentes resultados sobre la movilidad de los portadores de carga, que volcó la atención de muchos investigadores hacia la posibilidad de obtener nuevos dispositivos electrónicos y hacia el estudio de otras propiedades.

El grafeno se define como una monocapa de átomos de carbono cuya distancia interatómica es 1.42 \AA , que se ordenan formando una red hexagonal. Los átomos en el plano están fuertemente unidos por enlaces con hibridación sp^2 , mientras que fuera del plano la interacción es muy débil. Esta estructura está en la base de otros alótropos del carbono, como los nanotubos, donde la capa se pliega formando un cilindro; el grafito, que consiste en un gran número de capas apiladas; o los fullerenos, en los que la estructura se cierra formando esferas (Fig.1.14).

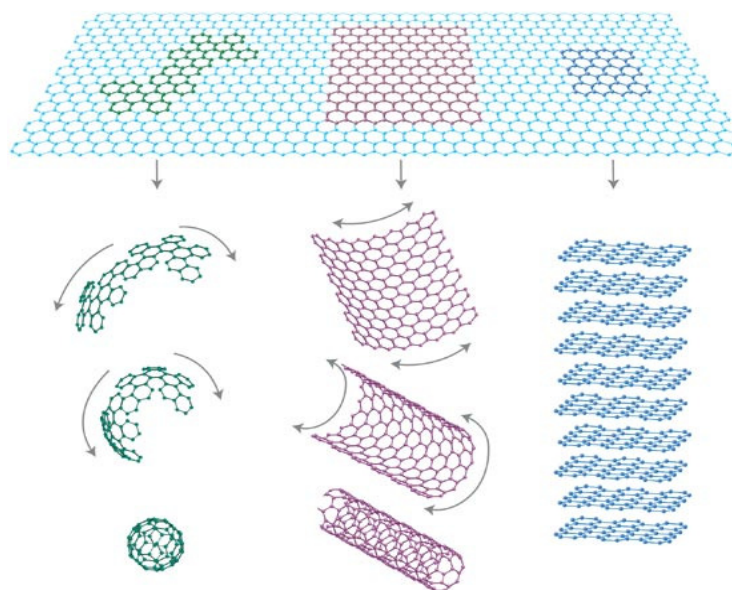


Figura 1.14 Algunas estructuras de carbono que se construyen a partir del grafeno: fullereno, nanotubo de carbono y grafito [88].

El grafeno había sido estudiado teóricamente al modelizar las propiedades del grafito [89] o los nanotubos de carbono y su nombre, otorgado por H. P. Bohem, viene de la unión entre la palabra grafito y el sufijo *-eno-* utilizado para los hidrocarburos policíclicos [90]. Bohem había trabajado en 1962 en la observación por TEM de exfoliaciones de óxido de grafito reducido y anterior a él, en 1960 Fernandez-Morán había propuesto fabricar soportes de especímenes para microscopía electrónica de transmisión (TEM, "transmission electron microscopy") mediante clivaje de grafito con adhesivos. Por este medio llegó a obtener unas 15 capas, pero posiblemente se habría hojas de grafeno entre los restos de esas exfoliaciones [91].

El método de clivaje micromecánico está basado en la facilidad de separación de las capas de grafeno en el grafito, que se encuentran unidas por la débil interacción de los orbitales π en la dirección del eje *c*. Básicamente, consiste en separar un conjunto de capas de una muestra de grafito mediante una cinta adhesiva (por lo que también se conoce como método de "scotch tape") y adelgazar el material arrancado pegándolo y despegándolo continuamente de las partes limpias de la cinta. Finalmente, una de las áreas de la cinta que tiene adherido el grafito se transfiere a un sustrato, que generalmente es Si con una capa de SiO_2 , presionando la cinta en varios puntos. Luego se inspecciona el sustrato con técnicas diversas para buscar las posibles monocapas que se han quedado adheridas (Fig. 1.15 a), por ejemplo, como se indica en la figura 1.15 b, por métodos ópticos se observan distintos contrastes según el número de capas sobre el sustrato.

Padture y col. analizaron teórica y experimentalmente la adhesión de la superficie de grafeno a la superficie de SiO_2 concluyendo es más favorable energéticamente que la separación entre capas de grafeno se produzca en capas cercanas al sustrato que justo en la intercara del grafeno con el SiO_2 al presionar y alejar grafito (HOPG) contra el sustrato, [92] (Fig. 1.15 c).

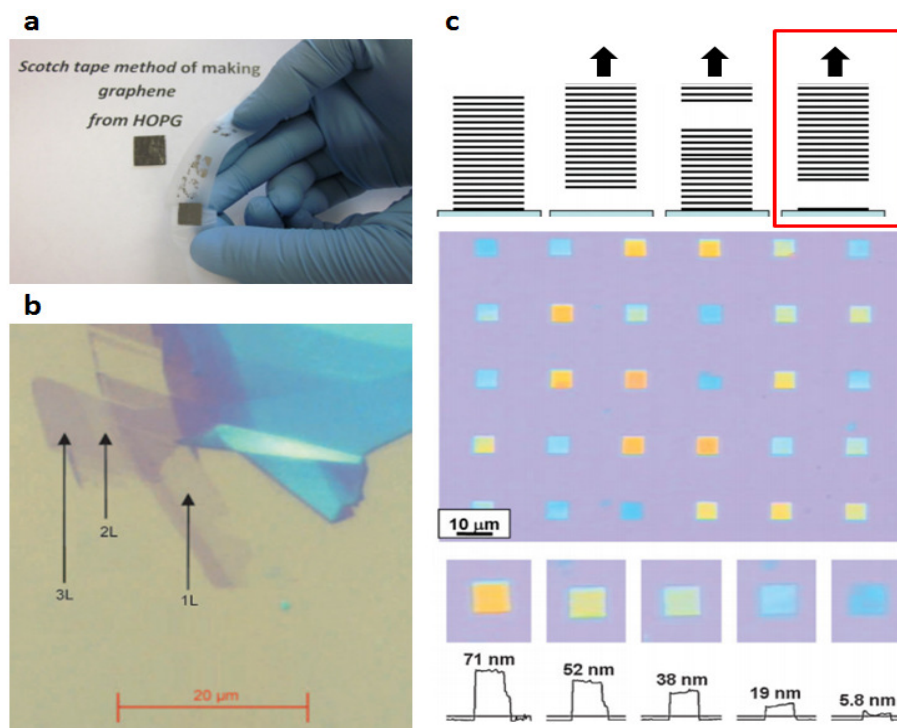


Figura 1.15 a) Método de “scotch tape” para obtener grafeno a partir de una muestra de HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) [93] y **b)** imagen óptica de capas de distinto espesor sobre un sustrato de Si con recubrimiento de 300 nm de SiO_2 [94]. **c)** Situación de menor energía al separar el material del sustrato y patrón de varias capas de grafeno adheridas al SiO_2 [92].

Otra forma de obtener grafeno es mediante el crecimiento epitaxial (epitaxial graphene, EG) en obleas de 6H-SiC (monocristal de SiC del politipo hexagonal 6H) por sublimación del Si a temperaturas por encima de 1200 °C en ultra alto vacío [95]. También se han obtenido EG en atmósferas de Ar a temperaturas entre 1500°C -1700°C [96]. Este método posee la ventaja de que evita el paso intermedio de transferir la capa a un sustrato semiconductor. El espesor y orientación de las películas son factores importantes que deben controlarse y, como se observa en la imagen de microscopía de fuerzas atómicas (AFM, “atomic force microscopy”) de la figura 1.16 a) depende de sobre que plano cristalino se crezca (el de Si o el de C), además, también es crucial la interacción con el sustrato de SiC [97].

Tal vez, el método actualmente más desarrollado para fabricar grandes superficies de grafeno es el crecimiento por CVD sobre sustratos metálicos como Ni,

Cu, Co o Pt [98]. El método consiste en hacer pasar un hidrocarburo gaseoso sobre el substrato a alta temperatura, de modo que durante el enfriamiento la solubilidad del carbono en el metal se reduce y se segrega como una capa ordenada en la superficie del metal, y cuyo espesor depende de las condiciones de temperatura, flujo de gas y enfriamiento, así como por el espesor del substrato. En metales como el cobre, donde la solubilidad del carbono es baja, el crecimiento se da a partir de islas que van creciendo hasta interconectarse (Fig. 1.16 b). La introducción de diferentes gases en la cámara permite obtener materiales dopados y cuando el crecimiento se realiza por CVD asistido por plasma se puede reducir la temperatura de la reacción [93]. Recientemente también se ha demostrado la obtención de capas de alta calidad sobre películas metálicas crecidas epitaxialmente, como el Ru o el Ir (Fig 1.16 c).

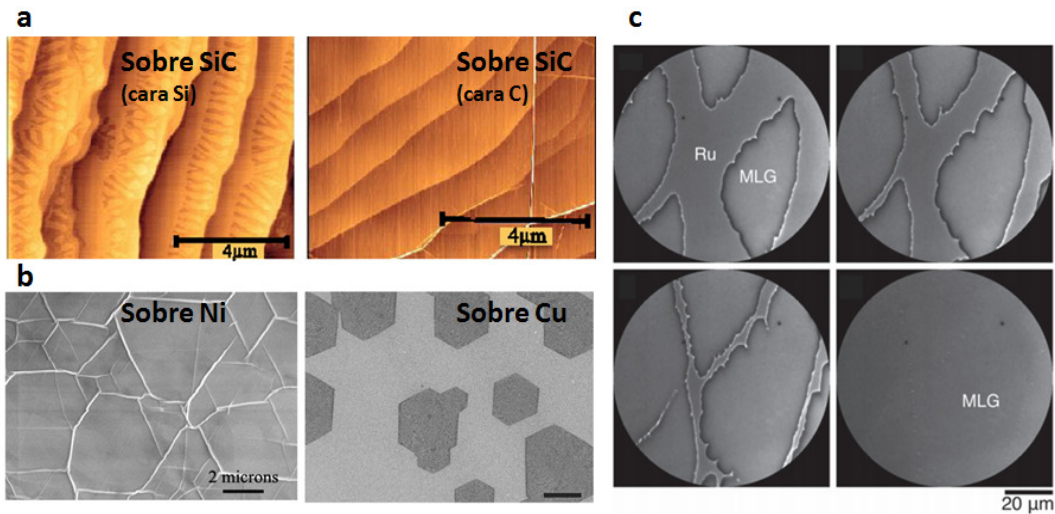


Figura 1.16. **a)** Imagen de AFM del crecimiento de grafeno por sublimación de Si en obleas de SiC.[99] **b)** Micrografía de SEM del crecimiento por difusión del C en superficies metálicas de Ni [100] y Cu [101]. **c)** Proceso de formación de una monocapa de grafeno (MLG) sobre una película delgada de Ru de 100 nm crecida sobre zafiro, observado mediante microscopía electrónica de baja energía (LEEM, “low energy electron microscopy”) [102].

La producción mediante métodos químicos, choque térmico y exfoliación en medios orgánicos se tratará en la siguiente sección, ya que por dichas vías se obtienen nanoplaquetas (también denominadas nanohojas) con un rango de amplio espesores

pero en cantidad suficiente y con un coste moderado como para actuar de refuerzo en materiales compuestos, que es el objetivo de esta memoria.

El grafeno reúne un conjunto de propiedades superiores y ha interesado particularmente la alta movilidad electrónica reportada en más de $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [103], originada por la estructura de las bandas de conducción y de valencia al comportarse como semiconductor de gap cero. El módulo elástico del grafeno, en muestras de alta calidad se determinó por nanoindentación llegando a medirse hasta 1TPa [104]. La conductividad eléctrica se ha reportado en 10^8 Sm^{-1} [105], y la conductividad térmica alcanza valores muy cercanos a la de los modelos teóricos, con un valor cercano a 4000 WmK^{-1} para muestras puras del isótopo ^{12}C [106]. La alta conductividad eléctrica unida a su transparencia, absorción $\sim 2.3\%$ en el visible, [107] ha sido motivo de interés para sustituir los recubrimientos conductores en los que el material más utilizado es el ITO (óxido de estaño e indio).

Las extraordinarias propiedades han llevado a profundizar en el efecto de distintos tipos de defectos en la red como vacantes, impurezas y bordes sobre las características del grafeno y explorar usos novedosos. Además ha abierto un campo prometedor de exploración sobre los métodos de obtención de otros materiales bidimensionales como el BN, NbSe₂, TaS₂, y MoS₂ que puedan desarrollar también propiedades notables. Si bien, hay que mencionar que hasta ahora no se ha descubierto ningún material con las características del grafeno.

1.6.1.2 Caracterización del número de capas

El uso microscopía óptica, TEM, Raman y AFM ha sido relevante inicialmente para identificar las monocapas, y después, porque los distintos métodos de fabricación producen un número de apilamientos de grafeno variable y de características muy distintas entre sí.

La observación de nano hojas con menos de 10 capas por microscopía óptica resulta útil cuando el sustrato lo constituyen películas de SiO₂ o Si₃N₄ sobre Si. Dependiendo del espesor de la película y la longitud de onda de la luz incidente, se

producen fenómenos de interferencia que generan variaciones de contraste según el número de capas superpuestas (Fig 1.15 b). Blake y col. [108] determinaron mapas de contraste para casi cualquier espesor de película de SiO_2 a partir de los índices de refracción de Si, SiO_2 y el grafeno. Este cálculo también ha resultado efectivo para películas de Si_3N_4 de 50 nm y de 90 nm de PMMA (polimetilmetacrilato)

La espectroscopia Raman ha sido ampliamente utilizada en la identificación y estudio de materiales carbonáceos, siendo sensible al tipo de estructura, la cantidad de defectos en la red cristalina, las tensiones y el dopaje. Debido a ello, actualmente es una de las técnicas a las que se recurre con mayor frecuencia para estudiar la calidad del grafeno bien aislado sobre sustratos, o también en materiales compuestos.

En 1970, Tuinstra y Koenig reportaron el espectro del grafito mostrando la asociación del pico a 1575 cm^{-1} con las vibraciones en el plano ab y el pico a 1355 cm^{-1} con un efecto de tamaño del cristal L_a [109]. En general se presentan tres bandas características similares a las que se observan en la figura 1.17:

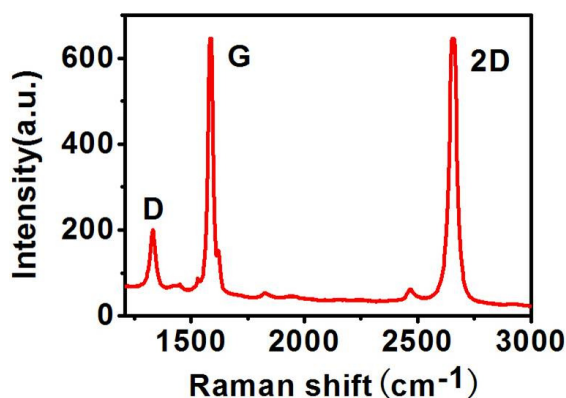


Figura 1.17 Espectro Raman de apilamiento de pocas capas de grafeno donde se identifican las bandas más intensas (D, G y 2D) [110]

- La banda alrededor de 1580 cm^{-1} , que corresponde al modo doblemente degenerado E_{2g} producido por la contracción de todos los pares de átomos con enlace sp^2 , y se conoce como banda G. Es sensible al dopaje, desplazándose a

mayores números de onda, y así mismo, disminuye su semianchura y la relación de intensidades $I(2D) / I(G)$ aumenta.

- El pico de 1360 cm^{-1} , o banda D, asociada por Wang y col. a la pérdida de simetría en la red gráfica [111]. Estudiaron muestras de HOPG, HOPG dopado con boro y muestras policristalinas, y confirmaron los efectos de borde y tamaño de los dominios gráficos de los que hablaban Tuinstra y Koenig. Durante más de tres décadas se ha discutido el mecanismo de activación de esta banda, si bien actualmente se acepta que es un fenómeno de doble resonancia producido por fonones de la rama LO cerca del punto K de la primera zona de Brillouin [112]. También asociado a la formación de defectos, se encuentra el pico a 1620 cm^{-1} que generalmente se observa como un hombro en la banda G.

En 1981, ya Vidano mostró que la posición de la banda D estaba relacionada con la energía de excitación del láser [113]. Recientemente Cançado y colaboradores han propuesto una expresión para determinar el tamaño de los cristallitos, L_a , en función de la longitud de onda del láser y la relación de intensidades de la bandas D y G [114]:

$$L_a(nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

- La banda 2D, aproximadamente a 2700 cm^{-1} , aparece casi al doble de la posición de la banda D y es un efecto de dispersión de segundo orden. La variación de la intensidad y la forma de la banda 2D son indicadores de la presencia de pocas o muchas capas de grafeno pues está relacionada con cambios en la estructura de electrónica de bandas, a medida que aumenta el número de capas. Comparado con el grafito, el grafeno presenta un pico 2D simétrico y más intenso que el pico G (Fig. 1.16)

El pico 2D también es un indicador de turbostraticidad (pérdida del orden AB de la estructura del grafito en el eje c) mostrando un aumento de la semianchura y desplazamiento hacia mayores números de onda.

Otros cambios que se observan en el espectro del grafito por el aumento de desorden son el ensanchamiento de todos los picos, el desplazamiento de G hacia mayores números de onda y la pérdida de la banda 2D.

Experimentos realizados con muestras de grafeno y plaquetas de grafeno inmersas en matrices poliméricas que son posteriormente sometidas a tensiones compresivas muestran desplazamiento de la banda G hacia números de onda mayores.

Si bien las técnicas descritas anteriormente permiten distinguir entre monocapas, bi- capas y tri-capas de grafeno, los apilamientos de mayor espesor no se diferencian entre sí y se suele recurrir a la microscopía de fuerzas atómicas para complementar la información obtenida o para determinar el grosor de muestras con un número de capas superior. Varios grupos han dedicado especial interés a estudiar en qué medida las condiciones de preparación de las muestras o condiciones ambientales durante la adquisición de imágenes de topografía pueden inducir a errores en el perfil de altura [115]. Burnett et al [116], utilizaron muestras de grafeno crecido epitaxialmente en 4H-SiC para determinar la conveniencia de realizar un único perfil de altura, promedios de perfiles o histogramas y concluyeron que este último era el método más fiable para evitar los efectos de ruido de la señal e inhomogeneidades de la superficie.

Paredes y col. han utilizado el modo *tapping* en régimen atractivo para estudiar muestras de óxido de grafeno (producido químicamente a partir del grafito) y óxido de grafeno reducido depositadas sobre HOPG [117]. Aunque en los perfiles de topografía no hubo diferencias significativas en la altura de las muestras de ambos tipos, en los perfiles correspondientes al contraste de fase y el valor de rugosidad, si se observaron datos distintos asociados con la presencia de grupos oxigenados hidrofílicos. Además, observaron distorsiones de la red gráfica por medio de microscopía de efecto túnel (STM, “scanning tunneling microscopy”), demostrando que las técnicas de micro-sondas de barrido ofrecen más posibilidades que la sola determinación de espesores.

Finalmente las técnicas de TEM y HRTEM son especialmente útiles no solo para la determinación directa del número de capas sino para resolver el material a escala atómica en el plano *ab*. La observación de los cantos y pliegues del material permite la visualización del número de capas superpuestas [118], (lo cual también se puede observar en materiales compuestos con las hojas de grafeno en la orientación adecuada). La presencia de monocapas también se puede confirmar a través del patrón

de difracción de electrones (EDP, “electron diffraction pattern”) como hicieron Blake y colaboradores [119].

Meyer et al, reportaron en 2008 el uso de un microscopio electrónico de transmisión con corrección de aberraciones y monocromador para el estudio de hojas de grafeno transferidas desde sustratos de SiO₂. La resolución obtenida con este tipo de equipo es inferior a 1 Å y fue posible resolver atómicamente áreas cristalinas de monocapas, defectos y el escalón en una bicapa [120].

1.6.1.3 Aplicaciones

Propiedades como la alta movilidad de los portadores de carga así como la resistencia mecánica y las posibilidades de funcionalizar las hojas han hecho que la monocapa de grafeno y los apilamientos de pocas capas (FLG, “few layer graphene”) sean considerados principalmente en el diseño de dispositivos electrónicos como sensores, transistores y electrodos transparentes. Estas aplicaciones requieren que el material sea obtenido con una proporción de defectos muy controlada para vencer el reto de la reproducibilidad, por lo cual los métodos que más se adecúan en estos campos son el crecimiento por CVD y la descomposición térmica del SiC que se combinan con el uso de máscaras y técnicas de litografía para obtener patrones con variedad de formas [121].

Además debido a la alta superficie específica y la relativa facilidad con que se puede dispersar un gran volumen de material en distintos medios, también lo hacen un candidato idóneo para la fabricación de composites cerámicos y poliméricos que se pueden utilizar en el desarrollo de nuevos capacitores y ánodos para baterías de ion-litio [122]. Finalmente, también resulta importante la posibilidad de mejorar o modificar las propiedades de los materiales monolíticos para cubrir una necesidad de los campos en los que ya están siendo aplicados.

1.6.2 Nanoplaquetas de grafeno.

1.6.2.1 Definición en el ámbito de los materiales compuestos

Algunos métodos de fabricación de grafeno, como las exfoliaciones realizadas a partir de flakes de grafito mediante compuestos intercalados o la sonicación en solventes orgánicos, producen apilamientos cuyo espesor se encuentra en un rango que va desde la monocapa hasta cientos de nanómetros, y existe una gran confusión acerca del uso de la palabra grafeno cuando se habla de estos apilamientos. Los argumentos van más allá de lo llamativo que resulte utilizar este nombre a nivel tanto académico como industrial.

Como convención, la altura de una monocapa es de aproximadamente 0.34 nm que es la mitad del espaciado entre planos AA consecutivos en el grafito. En una primera instancia, la diferencia entre grafito y grafeno viene dada por el cambio en la estructura electrónica, que se observa al aumentar el número de capas. Este límite según algunos autores se encuentra en 10 capas de grafeno [88] y por encima de él podría llamarse “grafeno grueso”, nanoplaquetas, nanohojas de grafeno o bien nanoplaquetas de grafito [123]. Cuando se procesan materiales compuestos con nanoplaquetas de grafeno, debido a la necesidad de producción de grandes volúmenes, dependiendo del material de partida, del método de fabricación y de las técnicas para separar los apilamientos finos de los gruesos, es posible que gran parte de las nanoplaquetas no cumpla con este límite de 10 capas.

Una suspensión de nanoplaquetas típica, preparada para su mezclado con polvos cerámicos contendrá apilamientos de grafeno en su mayoría con espesores por encima de los 10 nm, pero también, material de pocas capas, principalmente, si se sigue la ruta de intercalado y oxidación. Por esta razón, para este trabajo, se ha considerado utilizar la definición usada por Jang y Zhamu [124] que abarca a los apilamientos con espesores comprendidos entre 0.34 – 100 nm.

1.6.2.2 Producción

En el año 2009 se reportaron datos sobre el consumo de 15 toneladas de nanoplaquetas de grafeno por los centros de investigación y la industria, cuya principal demanda viene del interés en la fabricación de materiales compuestos y electrodos [125]. Las ventajas que aportan las nanoplaquetas de grafeno están fundadas sobre las buenas propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, junto con el bajo costo de fabricación y el procesamiento menos engorroso, si se compara por ejemplo con los CNTs.

Hay tres vías principales para obtener cantidades considerables de nanoplaquetas con alto contenido de monocapas de grafeno:

- i) Exfoliación de escamas de grafito en solventes orgánicos y suspensiones acuosas. Es el método que produce material de mejor calidad.
- ii) Oxidación de grafito, exfoliación y posterior reducción. Asegura apilamientos de poco espesor pero, al crearse defectos estructurales por el tratamiento, las propiedades varían de acuerdo con la reducción.
- iii) Choque térmico para fabricar grafito expandido o de escamas de grafito con tratamientos oxidantes. Permite la producción rápida de grandes volúmenes de material.

Otras síntesis incluyen el uso de microondas en procesos de exfoliación y reducción, la exfoliación electroquímica y la apertura de nanotubos de carbono en medios oxidantes para fabricar nanocintas de óxido de grafeno reducido.

1.6.2.2.1 Nanoplaquetas de grafeno prístino: molienda y sonicación

Se ha utilizado el término “grafeno prístino” para referirse a las capas exfoliadas directamente del grafito sin que medien reacciones químicas que afecten la cristalinidad de la red.

Un método muy conocido, tanto para la fabricación de composites como para la reducción de tamaño de partícula de los materiales, es la molienda por atrición o con molino de bolas, de modo que anterior a 2004 había trabajos reportados sobre el procesamiento de nanoplaquetas por esta técnica [126]. Sin embargo, estudios de difracción de rayos X (XRD, “X-ray diffraction”) y TEM indicaban que largos tiempos de molienda de grafito llevan a la amorfización del material [127]. Esto no descarta que con la idea de utilizar grafeno prístino en el diseño de materiales compuestos se haya renovado el interés por esta ruta. Zhao y colaboradores utilizaron nanoplaquetas de grafito de hasta 80 nm como material de partida y después de una molienda con bolas de ZrO_2 en dimetilformamida (DMF) a 300 rpm eliminaron las partículas más gruesas mediante centrifugado. Como resultado obtuvieron hojas cuyo espesor medio, medido por AFM estaba entre 0.8 y 1.8 nm [128].

La efectividad de la molienda de grafito con melamina (un tipo de aminotriazina) ha sido comprobada por la variación en la forma de la banda 2D de los desplazamientos Raman y mediante la observación de estructuras finas por TEM, ya que este orgánico presenta alta adsorción entre las capas de grafito y se puede eliminar después mediante lavado [129].

A partir de 2008 se estudió la posibilidad de separar las capas de grafeno directamente a partir del grafito, mediante sonicación en distintos tipos de solventes orgánicos. El grupo de Novoselov y Geim [119] reportó la observación por TEM de monocapas de grafeno obtenidas por sonicación de grafito durante 3 horas en DMF y centrifugado a 13000 rpm. Hernández y otros [130] realizaron un estudio sobre la tensión superficial de solventes efectivos para la dispersión de nanotubos de carbono, como DMA, NMP, GBL y DMU, concluyendo que un buen dispersante tendría un valor

cercano al de la energía superficial de los nanotubos de carbono o el grafeno, entre 70-80 mJ/m². Finalmente mediante una relación con la concentración y después de observar por TEM el tamaño y cantidad de hojas de grafeno, concluyeron que el valor óptimo estaría cerca de 40-50 mJ/m² y que los solventes con esta característica producirían un alto contenido de monocapas.

El estudio del grupo de J. Coleman en Trinity College se ha extendido a una gran variedad de solventes para los cuales han calculado los parámetros de solubilidad de Hansen (δ_i) [131]. Estos valores son la raíz cuadrada de cada uno de los componentes de la densidad total de energía cohesiva ($E_{c,T}/V$), que depende de interacciones dispersivas (δ_D), polares (δ_P) y de enlaces de hidrógeno (δ_H). Relacionando la concentración de las dispersiones con los parámetros de 40 solventes obtuvieron que los más adecuados son aquellos que tienen $\langle\delta_D\rangle = 17.8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\langle\delta_P\rangle = 7.5 \text{ MPa}^{1/2}$ y $\langle\delta_H\rangle = 7.6 \text{ MPa}^{1/2}$ y que fueron, para ese estudio, la ciclopentanona y ciclohexanona. La N-metil-pirrolidona (NMP), que experimentalmente se ha ubicado entre los mejores productos para obtener plaquetas de pocas capas de grafeno se ubica en el puesto siete de los solventes estudiados.

Una alternativa al uso de dispersantes orgánicos ha sido el empleo de surfactantes en agua, a tenor de los positivos resultados en CNTs. Hernández y col. observaron que una concentración de 0.5 mg/ml de SDBS en agua permitía dispersiones estables de plaquetas para concentraciones por debajo de 0.01 mg/ml grafeno para fabricar films por filtración [132].

También se puede partir de la intercalación no covalente de átomos, iones o moléculas que llevan a la formación de los conocidos compuestos de intercalación del grafito (GICs), los cuales se emplean en la fabricación de supercondensadores y también como precursores para obtener nanoplaquetas. Un ejemplo de dichos compuestos lo constituye el KC_8 , que se produce al calentar grafito con potasio a 200 °C en vacío. Si este compuesto se dispersa en etanol se produce la remoción del potasio y la consecuente exfoliación de nanoplaquetas de grafeno que pueden expandirse más mediante tratamiento con microondas [133].

Finalmente, además de seleccionar un buen dispersante, el centrifugado y separación del sobrenadante son los medios más utilizados para asegurar la obtención de las capas más finas. En particular, la técnica de gradiente de densidad por ultracentrifugación (DGU) permite separar nanoplaquetas por su espesor de acuerdo con su empuje cuando están encapsuladas por moléculas como dodecilsulfato sódico (SDS) o colato de sodio (SC) [134].

1.6.2.2.2 Nanoplaquetas de óxido de grafeno

La oxidación del grafito en presencia de ácidos y oxidantes fuertes se conoce desde 1859, cuando Brodie mostró su fabricación mediante el uso de KClO_3 y HNO_3 . Desde entonces se han descrito muchas variantes, siendo las más utilizadas la de Staudenmeier y la de Hummers. La primera incluyó H_2SO_4 en los reactivos propuestos por Brodie haciendo que el método fuera muy peligroso. Hummers y Offeman, en cambio, utilizaron una combinación de NaNO_3 y H_2SO_4 con KMnO_4 como oxidante fuerte [135].

Estas reacciones hacen que el grafito se vuelva altamente hidrofílico mediante la formación de enlaces con grupos hidroxilo y epóxido en la superficie y grupos carboxilo y carbonilo en los bordes. Las moléculas de agua intercalan las capas y la exfoliación se puede llevar a cabo por simple agitación obteniéndose plaquetas con una altura promedio por debajo de 3 nm. Además de en agua también se ha observado la formación de dispersiones estables del óxido de grafeno con etilenglicol, DMF, NMP o THF, entre otros [136].

Actualmente el óxido de grafeno (GO) se prepara también modificando el método de Hummers mediante la eliminación del NaNO_3 , y en su lugar se realiza una preoxidación con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y P_2O_5 en H_2SO_4 [137]. Otras variaciones incluyen el uso de una mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, el uso de grafito expandido como material de partida, e incluso dos procesos consecutivos de oxidación ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$) y lavado. La fabricación de GO

permite además la fácil unión de otras especies como aminas y esteres o su recubrimiento con nanopartículas como Fe_3O_4 , MnO_2 , MnO_4 , SnO_2 , MoO_2 , TiO_2 y CuO .

Una vez separadas las capas de GO, generalmente se somete a un proceso de reducción para reconstruir los enlaces de tipo sp^2 y recuperar la conductividad eléctrica perdida. La reducción puede ser térmica, electroquímica o mediante reactivos, entre los cuales la hidracina hidratada es el más utilizado, pero también se han mencionado en la literatura otros compuestos como borohidruro de sodio, vitamina C y ácido acético.

Eigler y col. [138] estudiaron la efectividad de los distintos métodos de reducción mediante la relación entre la semianchura (FWHM) de la banda 2D y el ratio I_D/I_G de los espectros Raman de muestras de GO preparadas por el método de Hummers modificado y reducidas por calentamiento a 200 °C, con hidracina, vitamina C y TFA, respectivamente. Descartaron el tratamiento térmico y la hidracina porque presentaban mayores semianchuras del pico 2D. Sin embargo, si el calentamiento se realiza a temperatura superiores, ≥ 1000 °C, puede llevar a una alta restauración de la red gráfitica, como reportan tanto Hun, mediante análisis de XRD y Raman, [139] como Rozada et al., usando STM y Raman [140].

La reducción mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos, que sujetan los extremos de una película de GO, ha sido observada para películas depositadas sobre vidrio o polímero en una solución buffer de fosfato de sodio [141] y también, se ha reportado la reducción reversible de una multicapa de GO sobre dos electrodos de Au/Pd [142].

1.6.2.2.3 Choque térmico

La exposición del GO o de GICs a un calentamiento rápido a temperatura, superiores a 500 °C, también ha demostrado ser un método efectivo de exfoliación de estos compuestos debido a la eliminación de forma violenta de las especies intercalantes y, en

el caso del GO, acompañado por la reducción. Este método, por otro lado, evita el trabajo con solventes que pueden resultar tóxicos o bien son difíciles de eliminar.

Schniepp y col. [143], así como McAllister y su grupo [144], utilizaron GO, obtenido por el método de Staudenmeier, para fabricar nanoplaquetas de 1,5 nm de espesor mediante un choque térmico a 1050 °C durante 30 s. Además, determinaron que la tensión necesaria para separar dos capas de GO era de aproximadamente 2.5 MPa, mientras que a la temperatura de trabajo podían llegar a producirse presiones de hasta dos órdenes de magnitud por encima de este valor. Zhang y col. [145] compararon las conductividades eléctricas para GO reducido a 145 °C durante 5 h y expuesto 30s a 1050 °C llegando a obtener valores muy similares, 0.1 Sm^{-1} y 0.3 Sm^{-1} respectivamente.

Shih et al. [146] obtuvieron plaquetas de pocas capas de grafeno (2-3) por la ruta de intercalación de HOPG con ICl e IBr, sometiendo el grafito expandido a condiciones de 800 °C durante 5 min en atmósfera de Ar.

1.6.2.3 Materiales compuestos cerámicos con nanoplaquetas de grafeno

El grafito se ha utilizado desde hace muchos años en la fabricación de materiales compuestos cerámicos para diversas aplicaciones, una de las más importantes por su volumen es la industria de refractarios, donde se utiliza para disminuir la mojabilidad y aumentar la estabilidad térmica de refractarios en contacto con fundidos [147]; el segundo campo en importancia es el de las baterías de ion-litio [148]. En estos materiales se han utilizado predominantemente escamas de grafito con dimensiones laterales entre 10-200 μm , pero no había un interés particular por el uso de nanoestructuras.

Otras aplicaciones son, debido a su alta lubricidad, en el desarrollo de composites autolubricados con matrices de ZrO_2 [149], Si_3N_4 [150] o SiC [151], y también, para la síntesis de cerámicas conductoras, como en materiales de cemento/grafito [152] o Al_2O_3 /caolín/grafito [153], que se han probado como escudos de interferencia electromagnética, consiguiendo respuesta es moderada.

Desde el aislamiento de la monocapa de grafeno, y con el renovado interés en los métodos de exfoliación de grafito para obtener plaquetas con tamaño nanométrico, los investigadores han propuesto nuevas aplicaciones que son posibles gracias a sus reducidas dimensiones y que, al igual que ocurrió con los nanotubos de carbono, han empezado en el área de las matrices poliméricas, observándose importantes efectos en la conductividad eléctrica y el módulo elástico de dichos composites.

En materiales no poliméricos, la mayor parte de la investigación está enfocada hacia la producción de nuevos ánodos para las baterías de ion-litio, supercondensadores o fotocatalizadores [154]. Estos materiales no necesitan ser sinterizados y su procesamiento consiste, de forma general, en reacciones químicas en presencia de nanoplaquetas de GO, que quedan recubiertas por partículas de óxidos metálicos y que posteriormente se reducen con hidracina y se secan. En lo que respecta al uso de nanoplaquetas en matrices cerámica para conseguir un sólido consolidado, hasta el momento se han producido un número relativamente pequeño de trabajos.

Por otra parte, la investigación relacionada con el posible reforzamiento de cerámicas estructurales mediante el uso de nanoestructuras de grafenos era inexistente al inicio de esta tesis y, hasta la fecha, se encuentran aún en una etapa preliminar de estudio, pero ya con resultados bastante prometedores, como se mostrará a continuación. Por tanto, se presenta un resumen de los trabajos en esta línea, y que se retomarán a lo largo de los siguientes capítulos para ayudar en la discusión sobre el comportamiento de nuestros materiales compuestos.

1.6.2.3.1 Materiales de nanoplaquetas de grafeno / SiO_2

En 2007 Ruoff y su grupo reportaron la fabricación de conductores transparentes basados en SiO_2 /grafeno [155], depositados sobre vidrio o sustratos de SiO_x/Si , utilizando un método sol-gel. Partiendo de tetrametil ortosilicato (TMOS) y GO, que

posteriormente se reducía con vapores de hidracina y se consolidaba a 400 °C. Los materiales con mayor contenido de GO (11 % en peso) presentaron una notable conductividad eléctrica de 45 Sm⁻¹.

1.6.2.3.2 Materiales de nanoplaquetas de grafeno / Al₂O₃

En 2009 se publicó el primer trabajo sobre la dispersión homogénea de nanoplaquetas de grafeno con polvos de alúmina y su sinterización por SPS. Todos los materiales con este tipo de matriz referenciados hasta el momento se han densificando con esta técnica, y los principales resultados son el aumento en la tenacidad de fractura y la alta conductividad eléctrica impartidos para contenidos muy bajos de nanoplaquetas. En la tabla 1.5 se resume el tipo de procesamiento y los principales resultados conseguidos.

Tabla 1.5. Procesamiento de materiales con matriz de Al₂O₃ y nanoplaquetas de grafeno y los resultados de su caracterización eléctrica y mecánica.

Material de partida	Sinterización	Resultados	
Al ₂ O ₃ y grafito. Molino de bolas, 10-50 h en etanol.	SPS 1400 °C 50 MPa	Disminución del número de capas de grafeno con el tiempo de molienda y refinamiento de la matriz.	[156]
Al ₂ O ₃ y grafito expandido. Molino de bolas, 30 h en NMP.	SPS 1300 °C 60 MPa	Conductividad eléctrica de 5709 Sm ⁻¹ para 15 % en volumen, superando resultados de CNTs / Al ₂ O ₃	[157]
Al ₂ O ₃ y GO. Agitación mecánica y reducción en hidracina a 60° durante 24h.	SPS 1300 °C 50 MPa	Conductividad eléctrica de 172 Sm ⁻¹ y aumento en K _{IC} (SENB) de 53 %.	[158]
Al ₂ O ₃ y GO. Suspensión acuosa con ajuste de pH.	SPS 1300 °C 32 MPa 60 MPa	Reducción térmica efectiva del GO por SPS Conductividad eléctrica de 1038 Sm ⁻¹ para 2.35 % en volumen de rGO.	[159]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ y grafito expandido. Dispersión por ultrasonidos en DMF y molino de bolas 4h.	SPS 1500 °C 50 MPa	Incremento del 30 % en la resistencia a la flexión (flexión en 3 puntos) y del 27% en el K _{IC} (SEVNB), para 0.38 % en volumen de nanoplaquetas.	[160]
Al ₂ O ₃ y GO.	SPS 1500 °C	Reducción térmica efectiva del GO por SPS	[161]

Suspensión acuosa con ajuste de pH	80 MPa	Conductividad eléctrica de 10 Sm^{-1} para 0.8 % en volumen de rGO. Incremento del 80 % en la resistencia a la flexión y del 50% en K_{IC} para 0.4 % en volumen de rGO
Al_2O_3 y grafito. Dispersión de grafito en NMP por ultrasonidos 10 h y filtrado. Molienda en DMF 4h.	SPS 1350 °C 50 MPa	Tenacidad determinada por CNB y micro-indentación. [162] Incremento en K_{IC} (CNB) del 27 % para 0.8 % en volumen de nanoplaquetas.

SENB: Probeta con entalla recta (single edge notched beam), SEVNB: Probeta con entalla en V (single edge V notched beam), CNB: Probeta con entalla triangular (Chevron notched beam)

Además de los trabajos citados anteriormente, en 2012 se reportó el crecimiento por CVD de entre 2 y 10 capas de grafeno en sustratos de alúmina anodizada y alúmina porosa [163]. Los composites con cerámica porosa presentaban una conductividad térmica de entre $1\text{-}9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, haciéndolos idóneos para diseñar almacenadores de calor o disipadores térmicos.

1.6.2.3.3 Materiales de nanoplaquetas de grafeno / Si_3N_4

Las dos contribuciones existentes en este tipo de composites, además de la presente tesis y de los trabajos ya publicados sobre la misma, son la del grupo de Corral en 2011 [164], que observó un importante aumento en la tenacidad de materiales compuestos de Si_3N_4 ricos en fase α , y por otro lado, las investigaciones de Balaszi y col. [165], que obtuvo matrices con una transformación completa a la fase β y también observó valores de tenacidad mayores que con el material monolítico fabricado en las mismas condiciones.

Los aumentos de K_{IC} reportados en ambos trabajos son, de 135 % en el caso de 100% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ con 1.5 % en volumen de rGO sinterizado por SPS, y de 43 %, en el caso de 100% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ con Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos, con 1.5 % en volumen de nanoplaquetas de grafeno prístinas obtenidas por molienda de alta energía y sinterizado mediante HIP a 1700 °C.

1.6.2.3.4 Matrices de ZrO_2 , ZrB_2 , TaC y SiC con nanoplaquetas de grafeno

La fabricación de un composite a partir del mezclado de polvos de ZrO_2 y GO en etanol mediante molino de bolas, y su posterior sinterización sin presión a 1300 °C, fue llevada a cabo por Yin y col. en 2012 [166], sin embargo, la densidad relativa obtenida fue del 70 % y solo se estudió la superficie de fractura donde aparecen las nanoplaquetas homogéneamente distribuidas y se observan procesos de extracción.

Dos trabajos más recientes, el primero sobre el reforzamiento de materiales compuestos de ZrB_2 [167] y el segundo utilizando una matriz de TaC [168] muestran que las nanoplaquetas de grafeno prístino soportan el proceso de densificación por SPS a muy altas temperaturas, ya que los composites han sido sinterizados a 1900 °C y 1850 °C respectivamente. Así mismo, en ambos casos se observó el aumento de la tenacidad en más del 80% para contenidos cercanos a 5 % en volumen de nanoplaquetas.

Materiales compuestos de distintos politipos de SiC con nanoplaquetas de grafeno se han obtenido por el crecimiento in situ de las capas de grafeno en granos de SiC, al sinterizar por spark plasma a temperaturas por encima de 1300 °C, mediante un mecanismo similar al crecimiento epitaxial en obleas monocristalinas. La conductividad eléctrica aumenta en hasta 10 órdenes de magnitud con respecto a materiales monolíticos con los mismos aditivos pero densificados por otra técnica [169].

1.6.2.3.5 Biomateriales con nanoplaquetas de grafeno

Zhu y col [170] compararon las propiedades mecánicas y la biocompatibilidad de composites de MWCNT / hidroxiapatita y nanoplaquetas de grafeno /hidroxiapatita, basados en resultados favorables sobre el crecimiento de osteoblastos en nanoestructuras de carbono. Las dispersiones tanto de nanotubos como de GO reducido se realizaron en agua por medio de ultrasonidos y la densificación se llevó a cabo por SPS a 1000 °C. Solo se observó un incremento en la resistencia a la flexión para el 0.5 % en peso de rGO, mientras que los MWCNTs si aumentaron la resistencia para los tres

contenidos estudiados (0.5, 1.5 y 2 % en peso). La proliferación de osteoblastos también fue mayor en los cultivos sobre MWCNT/HA, aduciendo este efecto a que las grandes superficies de las nanoplaquetas comparada con las de los nanotubos no permitía una adecuada adhesión de las células.

Con el objetivo de reforzar el fosfato tricálcico (BCP) también se han preparado materiales compuestos mezclando los polvos de BCP con nanoplaquetas de grafeno dispersas en CTAB y con una posterior densificación por HP a 1150 °C aplicando 30MPa de presión [171]. Se reportó la orientación preferente de las nanoplaquetas con el plano *ab* perpendicular a la dirección de presión del HP y con un contenido de del 1.5% en peso se ha llegado a aumentar K_{IC} en un 75%.

Referencias del Capítulo 1

- [1] D. Norris, M. Rodríguez, S. Fukuda, R. Snyder. *X-ray powder data for alpha Si_3N_4* . Powder Diffraction (1990) 5, 225.
- [2] C. M Wang, X. Pan, M. Rühle, F. L Riley, M. Mitomo. *Review Silicon nitride crystal structure and observation of lattice defects*. J Mater Sci (1996) 31, 5281-5298.
- [3] X. Zhu, Y. Sakka. *Textured silicon nitride, processing and anisotropic properties*. Sci.Technol. Adv Mater (2008) 9, 033001.
- [4] S. Hampshire. *Silicon nitride ceramics –review of structure processing and properties*. J Achieve Mater Manufactur Eng (2007) 24, 43-50.
- [5] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz. E. Kroke, R. Riedel, H. Fue, P. Kroll, R. Boehler. *Synthesis of cubic silicon nitride*. Nature (1999) 400, 340-342.
- [6] F.L Riley. *Silicon nitride and related materials*. J Am Ceram Soc (2000) 83, 245-265
- [7] G. Petzow, M. Herrmann. *Silicon nitride ceramics*. High Performance Non-Oxide Ceramics II. Structure and Bonding (2002) 102, 47-167.
- [8] I. Khan, M. Zulfequar. *Structural electrical characterization of sintered silicon nitride ceramic*. Mater Sci App (2011) 2, 739-748.
- [9] K. Hirao, K. Watari, H. Hayashi, M. Kitayama. *High thermal conductivity silicon nitride ceramic*. MRS Bull (2001) , 451-455.
- [10] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wotting. *Review: Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride*. J Mater Sci (1987) 22, 3041-3086.
- [11] M. Rahaman. *Ceramic processing and sintering*. M. Dekker. (2003)
- [12] N. V Zhuravleva, E. S Lukin. *Ceramics based on silicon nitride: a review*. Refractories (1993) 34, 13-21.
- [13] S.C. Danforth, H.M. Jennings, M.H. Richman. *Strength versus nitride density and microstructural design of reaction bonded silicon nitride*. J Mater Sci (1978) 13, 1591-1592.
- [14] X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao. *Processing and thermal conductivity of sintered reaction bonded silicon nitride*. J Am Ceram Soc (2006) 89, 3331-3339.
- [15] Y. Matsuo. *Development of gas pressure sintered silicon nitride ceramics*. Hot isostatic pressing – theory and applications. Proceedings of the third international conference. (1992) 49-54.

- [16] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method*. J Mater Sci (2006) 41, 763-777.
- [17] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi. *Spark plasma sintering mechanisms in Si_3N_4 based materials*. Innovative processing and manufacturing of advanced ceramics and composites: ceramic transactions. (2010) John Wiley & Sons.
- [18] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi. *Spark plasma sintering: a powerful tool to develop new silicon- nitride based materials*. J Eur Ceram Soc (2010) 30, 2937-2946.
- [19] M. Tokita. *Mechanism of spark plasma sintering*. Sumitomo Coal Mining Company, Ltd.
- [20] S. W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, Y.S. Kang. *Microstructure inhomogeneity in Al_2O_3 sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process*. J Mater Sci Lett (1999) 18, 1119-1121.
- [21] O. Yanagisawa, H. Kuramoto, K. Matsugi, K. Komatsu. *Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge*. Materials Science and Engineering A (2003) 350, 184-189.
- [22] R. Chaim. *Densification mechanism in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*. Materials Science and Engineering A (2007) 443, 25-32
- [23] T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru, M. Kawahara. *Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering*. J Mater Sci Lett (1995) 14, 1046-1047.
- [24] J. Wan, M. Gasch, and A. Mukherjee. *Silicon nitride- silicon carbide nanocomposites fabricated by electric field assisted sintering*. J Am Ceram Soc (2003) 86, 526-528.
- [25] L. Liu, F. Ye, Y. Zhou, Z. Zhang, Q. Hou. *Fast bonding α - SiAlON ceramics by spark plasma sintering*. J Eur Ceram Soc (2010) 30, 2683-2689.
- [26] X. Xu, T. Nishimura, N. Hirotsaki, R. J Xie, Y. Yamamoto, H. Tanaka. *Fabrication of β -Sialon nanoceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering*. Nanotech (2005) 16, 1569-
- [27] N. Ahmad, H. Sueyoshi. *Properties of Si_3N_4 -TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si_3N_4 and TiN powders*. Ceram Inter (2010) 36, 491-496.
- [28] W. D. Callister. *Introducción a la ciencia de los materiales. Volumen I*. (1995) Editorial Reverté.
- [29] T.L. Anderson. *Fracture mechanics. Fundamentals and applications*. CRC. Taylor and Francis Group. (2005) U.S.A, 285.
- [30] R. O. Ritchie. *Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: role of crack tip shielding*. Mater Sci Eng A (1988) 103, 15-28.

- [31] R. Ritchie. *The conflicts between strength and toughness*. Nat Mater (2011) 10, 817-822.
- [32] N. Shibata, S. J. Pennycook, T. R. Gosnell, G. S. Painter, W. A. Shelton, P. F. Becher. *Observation of rare-earth segregation in silicon nitride ceramics at subnanometre dimensions*. Nature (2004) 428, 730-733.
- [33] F. F. Lange. *Fracture toughness of Si₃N₄ as function of the initial α -phase content*. J Am Ceram Soc (1979) 62, 428-430.
- [34] A.J. Pyzik, D.F. Carroll. *Technology of self-reinforced silicon nitride*. Annu Rev Mater Sci (1994) 24, 189-214.
- [35] A. J. Pyzik, D. R. Beaman. *Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride*. J Am Ceram Soc (1993) 76, 2737-2744.
- [36] K. Hirao, M. Ohashi, m.E. Brito. S. Kanzaki. *Processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride*. (1995) 78, 1687-1690.
- [37] F. C. Peillon, F. Thevenot. *Microstructural designing of silicon nitride related to toughness*. J Eur Ceram Soc (2002) 22, 271-278.
- [38] X. Zhu, H. Hayashi, Y. Zhou, K. Hirao. *Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of β -Si₃N₄*. J Mater Res. (2004) 19, 3270-3278.
- [39] S. H. Rhee, J. D. Lee, D. Y. Kim. *Effect of heating rate on the exaggerated grain growth behavior of β -Si₃N₄*. Mater Let (1997) 32, 115-120.
- [40] P.F. Becher, E. Y. Sun, C.H. Hsueh, K. B. Alexander, S. L. Hwang, S. B. Waters, C. G. Westmoreland. *Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si- Al- Y oxinitride glasses*. Acta Mater (1996) 44, 3881-3893.
- [41] A. G. Evans, D. B. Marshall. *Overview 85. The mechanical behavior of ceramic matrix composites*. Acta Metall (1989) 37, 2567-2583.
- [42] P. F. Becher, G. S. Painter, E. Y. Sun, C. H. Hsueh, M. J. Lance. *The importance of amorphous intergranular films in self reinforced Si₃N₄ ceramics*. Acta Mater (2000) 48, 4493-4499.
- [43] H. Kodama, T. Suzuki, H. Sakamoto, T. Miyoshi. *Toughening of silicon nitride matrix composites by the addition of both silicon carbide whiskers and silicon carbide particles*. J Am Ceram Soc (1990) 73, 678-683.
- [44] T. Ohji, Y. Goto, A. Tsuge. *High- temperature toughness and tensile strength of whisker- reinforced silicon nitride*. J Am Ceram Soc (1991) 74, 739-745.
- [45] D. Baril, S. P. Tremblay, M. Fiset. *Silicon carbide platelet-reinforced silicon nitride composites*. J Mater Sci (1993) 28, 5486-5494
- [46] M. Poorteman, P. Descamps, F. Cambier, A. Poulet, J. C. Descamps. *Anisotropic properties in hot pressed silicon nitride –silicon carbide platelet reinforced composites*. J Eur Ceram Soc (1999) 19, 2375-2379.

- [47] P. Sajgalik, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvidos, J. Dusza, P. Warbichler, F. Hofer, R. Riedel, E. Lecomte, M. J. Hoffmann. *SiC/Si₃N₄ nano/micro composite- processing, RT and HT mechanical properties*. J Eur Ceram Soc (2000) 20, 453-462
- [48] L. Gao, J. Li, T. Kusunose, K. Niihara. Preparation and properties of TiN-Si₃N₄ composites. J Eur Ceram Soc (2004) 24, 381-386.
- [49] A. O. Al-Hartomy, F. Al-Solamy, A. Al-Ghamdi, N. Dishovsky, M. Ivanov, M. Mihaylov, F. El-Tantahwy. *Influence of Carbon Black Structure and Specific Surface Area on the Mechanical and Dielectric Properties of Filled Rubber Composites*. International Journal of Polymer Science (2011) 8 pag.
- [50] J.F. Yang, G.J. Zhang, T. Ohji. *Fabrication of low shrinkage, porous silicon nitride ceramics by addition of small amount of carbon*. J Am Ceram soc. (2001)84, 1639-1641.
- [51] C. Balázsi, F.S. Cinar, O. Addemir, Z. Kasztovszky, Z. Kövér, F. Wéber. *Size effects in micro and nanocarbon added C/Si₃N₄ composite prepared by hot pressing*. Key Engineering Materials (2005) 290, 238-241.
- [52] J. Pfeifer, G. Sáfrán, F. Wéber, V. Zsigmond, O. Koszór, P. Arató, C. Balázsi. *Tribology study of silicon nitride- based nanocomposites with carbon additions*. Materials Science Forum (2010) 659, 235-238.
- [53] R.S. Bhattacharya, R.L Wu, C.S. Yust. *Tribological properties of ion beam deposited diamond like carbon film on silicon nitride*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (1991) 59/60, 1383-1386.
- [54] A. Grill. *Review of the tribology of diamond like carbon*. Wear (1993) 168, 143-153.
- [55] M.A. Lanna, A.M. Abrao, F. Levy-Neto, C. dos Santos, C.R. Moreira. *Evaluation of silicon nitride ceramic cutting tools with diamonds coatings*. Materials Science Forum (2008) 591/593, 537-542.
- [56] S. Huang, A.K. Swarnakar, K. Vanmeensel, J. Vleugels. *Diamond dispersed Si₃N₄ composites obtained by pulsed electric current sintering*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 1237-1247.
- [57] T. Noma, A. Sawaoka. *Fracture toughness of high pressure sintered diamond/ silicon nitride composites*. J Am Ceram Soc (1985) 68, 271-273.
- [58] W. Wang, D. He, M. Tang, F. Li, Lei. Liu, Y. Bi. *Superhard composites of cubic silicon nitride and diamond*. Diamond and Related Materials. (2012) 27/28, 49-53.
- [59] B. Clauß. *Fibers for ceramic matrix composites*. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley VCH (2008).
- [60] J. G. Guo, Z. Q. Mao, C. D. Bao, R. H. Wang, D. S. Yan. *Carbon fibre-reinforced silicon nitride composite*. J Mater Sci (1982) 17, 3611-3616.
- [61] K. Nakano, A. Kamiya, S. Yanauchi, T. Kobayashi. *Fracture toughness of carbon fiber reinforced ceramic composites*. Fracture mechanics of ceramics. Plenum Press (1992) 9, 123-132.

- [62] T. Suzuki, M. Sato, M. Sakai. *Fiber pullout processes and mechanism of a carbon fiber reinforced silicon nitride ceramic composite*. J Mater Res (1992)10, 2869-2875.
- [63] H. Hyuga, M.I. Jones, K. Hirao, Y. Yamauchi. *Influence of carbon fibre content on the processing and tribological properties of silicon nitride/carbon fibre composites*. J Eur Ceram Soc (2004) 24, 877-885.
- [64] Carbon nanotube TEM image. NanoLab Inc.
- [65] A.V. Melechko, v.I Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein. *Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly*. J Appl Phys (2005) 97, 041301.
- [66] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (1991) 354, 56-58.
- [67] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos- Gómez, J.M. Romo-Herrera, A.G. Rodríguez, H. Navarro, M.A. Vidal, H. Terrones, M. Terrones. *Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations*. Chem Phys Lett (2008) 453, 55-61.
- [68] A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset. *Synthesis and characterization of alumina matrix nanocomposites containing carbon nanotubes*. Key Eng Mater (1997) 132/136, 743-746.
- [69] R.Z. Ma, J. Wu, B. Q. Wei, J. Liang, D. H. Wu. *Processing and properties of carbon nanotubes- nano- SiC ceramic*. J Mater Sci (1998) 33, 5243-5246.
- [70] C. Balázs, Z. Kónya, F. Wéber, L.P. Biró, P. Arató. *Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites*. Materials Science and Engineering C (2003) 23, 113-1137.
- [71] J. Tatami, M. Toyama, K. Noguchi, K. Komeya, T. Meguro, M. Komatsu. *Effect of TiO_2 and AlN additions on the sintering behavior of the Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 system*. Key Eng Mater (2003) 247, 83-6
- [72] J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara. *Electrically conductive CNT- dispersed silicon nitride ceramics*. J Am Ceram Soc (2005) 88, 2889-2893.
- [73] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee. *Single- wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina- based nanocomposites*. Nat Mater (2003) 2, 38-42.
- [74] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka. *Contact damage resistant ceramic/single wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites*. Nat Mater (2004) 3, 539-544.
- [75] C. Balázs, Z. Shen, Z. Kónya, Z. Kasztovszky, F. wéber, Z. Vértesy, L.P. Biró, I. kiricsi, P. Arató. *Processing carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering*. Composite Science and technology (2005) 65, 727-733.
- [76] E. Corral, J. Cesarano, A. Shyam, E. Lara-Curzio, N. Bell, J. Stuecker, N. Perry, M. di Prima, Z. Munir, J. garay, E. Barrera. *Engineered nanostructures for multifunctional single*

walled carbon nanotube reinforced silicon nitride nanocomposites. *J Am Ceram Soc.* (2008) 91, 3129-3137.

[77] S. Yoshio, J. Tatami, T. Yamakawa, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, K. Aramaki, K. Yasuda. *Dispersion of carbon nanotubes in ethanol by a bead milling process.* *Carbon* (2011) 49, 4131-4137.

[78] M. Belmonte, C. Vallés, W. K Maser, A. M Benito, M. T Matínez, P. Miranzo, M. I Osendi. *Processing route to disentangle multi-walled carbon nanotubes toward ceramic matrix composites.* *J Nanosci Nanotechnol* (2009) 9, 6164-6170.

[79] J. González-Julián, P. Miranzo, M. I Osendi, M. Belmonte. *Carbon nanotubes functionalization process for developing ceramic matrix nanocomposites.* *J Mater Chem* (2011) 21, 6063-6071.

[80] Y. Morisada, Y. Miyamoto. *Nanostructured coatings on advanced carbon materials.* *Ceramic matrix composites: microstructure, properties and applications.* CRC Press (2006).

[81] M.I. Osendi, F. Gautheron, P. Miranzo, M. Belmonte. *Dense and homogeneous silicon nitride composites containing carbon nanotubes.* *J Nanosci Nanotechnol* (2009) 9, 6188-6194.

[82] J. González-Julián, Y. Iglesias, A.C. Caballero, M. Belmonte, L. Garzón, C. Ocal, P. Miranzo, M.I. Osendi. *Multi-scale electrical response of silicon nitride/ multiwalled carbon nanotubes composites.* *Composite Science and Technology* (2011) 71, 60-66.

[83] J. González Julián, J. Schneider, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte. *Enhanced tribological performance of silicon nitride based materials by adding carbon nanotubes.* *J Am Ceram Soc* (2011) 94, 2542-2548.

[84] O. Malek, J. González-Julián, J. Vleugels, W. Vanderauwera, B. Lauwers, M. Belmonte. *Carbon nanofillers for machining insulating ceramics.* *Materials Today* (2011) 10, 496-501.

[85] L. D Landau, E. M Lifshitz. *Statistical physics, Part 1.* Butterworth Heineman (1980)

[86] K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films.* *Science* (2004) 306, 666-669.

[87] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim. *Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene.* *Nature* (2005) 438, 201-204.

[88] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene.* *Nature Materials* (2007) 6, 183-191.

[89] P.R. Wallace. *The band theory of graphite.* *Phys Rev* (1947) 71, 622-634.

[90] H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp. *Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds.* *Carbon* (1986) 24, 241-245.

- [91] H. Fernández-Morán. *Single crystals of graphite and mica as specimen support for electron microscopy*. J App Phys (1960) 31, 1844.
- [92] D. Li, W. Windl, N.P. Padture. *Toward site-specific stamping of graphene*. Adv Mater (2009) 21, 1243-1246.
- [93] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. *Graphene based materials: past, present and future*. Progress in Materials Science (2011) 56, 1178-1271.
- [94] J.S. Park, A. Reina, R. Saito, J. Kong, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene*. Carbon (2009) 47, 1303-1310.
- [95] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez. *Epitaxial graphene*. Solid State Communications (2007) 143, 92-100.
- [96] J.L. Tedesco, G.G. Jernigan, J.C. Culbertson, J.K. Hite, Y. Yang, K. M. Daniels, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M.T. Wetherington, P. M. Campbell, D. K. Gaskill. *Morphology characterization of argon mediated epitaxial graphene on C-face SiC*. Appl Phys Lett (2010) 96, 222103.
- [97] J. Eriksson, R. Pearce, T. Iakimov, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Andersson, Mikael Syväjärvi, A. L. Spetz, R. Yakimova. *The influence of substrate morphology on thickness uniformity and unintentional doping of epitaxial graphene on SiC*. Appl Phys Lett (2012) 100, 241607.
- [98] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari. *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today (2012) 15, 564-599.
- [99] W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Hankinson, E. Conrad. *Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide*. PNAS (2011) 108, 16900-16905.
- [100] Multilayer graphene on nickel foil. Graphene-supermarket.
- [101] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wie, T. F. Chung, P. Peng, N.P. Guisinger, E.A. Stach, J. Bao, S.S. Pei, Y. P. Chen. *Control and characterization of individual grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition*. Nature Materials (2011) 10, 443-449.
- [102] P. Sutter, C. V Ciobanu, E. Sutter. *Real-time microscopy of graphene growth on epitaxial metal films: role of template thickness and strain*. Small (2012) 8, 2250-2257.
- [103] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications (2008) 146, 351-355.
- [104] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Measurement of elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science (2008) 321, 385-388.
- [105] B. Z. Jang, A. Zhamu. *Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review*. J Mater Sci (2008) 43, 5092-5101.

- [106] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. Balandin, R. Ruoff. *Thermal conductivity of isotopically modified graphene*. Nature Materials (2012) 11, 203-207.
- [107] Nair, R. R. et al. *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science (2008) 320, 1308.
- [108] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim. *Making graphene visible*. Appl Phys Lett (2007) 91, 063124.
- [109] F. Tuinstra, J. L. Koenig. *Raman spectrum of graphite*. J Chem Phys (1970) 53, 1126-1130.
- [110] ACS material. Advanced Chemical Supplier. Multi-layer graphene.
- [111] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery. *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. Chem. Mater (1990) 2, 557-563.
- [112] A. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Commun (2007) 143, 47-57.
- [113] R.P. Vidano, D.B. Fishbach, L.J. Willis, T.M. Loehr. *Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites*. Solid State Commun (1981) 39, 341.
- [114] L. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M. A. Pimenta. *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Appl Phys Lett (2006) 88, 163106.
- [115] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L.P. Biró. *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*. Carbon (2008) 46, 1435-1442.
- [116] T. L. Burnett, R. Yakimova, O. Kazakova. *Identification of epitaxial graphene domains and adsorbed species in ambient conditions using quantified topography measurements*. J Appl Phys (2012) 112, 054308.
- [117] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. *Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite*. Langmuir (2009) 25, 5957-5968.
- [118] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature (2007) 446, 60-63.
- [119] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Scheding, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Graphene based liquid crystal device*. Nano Lett (2008) 8, 1704-1708.

- [120] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, a. Zettl. *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*. Nano Lett (2008) 8, 3582-3586.
- [121] D. Wei, Y. Liu. *Controllable synthesis of graphene and its applications*. Adv Mater (2010) 22,3225-3241.
- [122] M. Mazar Atabaki, R. Kovacevic. *Graphene composites as anode materials in Lithium-Ion batteries*. Elect Mater Lett (2013) 9, 133-153.
- [123] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang. *Synthesis of graphene and its applications: a review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Science (2010) 35, 52-71.
- [124] B. Z. Jang, A. Zhamu. *Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review*. J Mater Sci (2008) 43, 5092-5101.
- [125] M. Segal. *Selling graphene by the ton*. Nature Nanotechnology (2009) 4, 612-614.
- [126] R. Janot, D. Guerard. *Ball-milling: the behavior of graphite as a function of the dispersal media*. Carbon (2002) 2887-2896.
- [127] J. Y. Huang. *HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous- like graphite induced by ball-milling*. Acta Mater (1999) 47,1801-1808.
- [128] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen. *Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling*. J Mater Chem (2010) 20, 5817-5819.
- [129] V. León, M. Quintana, M.A. Herrero, J. L. G Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E. Vázquez. *Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine*. Chem Comm (2011) 47, 10936-10938.
- [130] Y. Hernández, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gunko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchinson, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. Coleman. *High- yield production of graphene by liquid-phase expholiation of graphite*. Nature Nanotechnology (2008) 3, 563-568.
- [131] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman. *Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery*. Langmuir (2010) 26, 3208-3213.
- [132] M. Lotya, Y. Hernández, P. King, R. Smith, V. Nicolosi, L. Karlson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. Duesberg, J. Coleman. *Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*. J Am Chem Soc (2009) 131, 3611-3620.
- [133] L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner. *Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets*. J Mater Chem (2005) 15, 974-978.
- [134] A. Green, M. Hersam. *Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation*. Nano Lett (2009) 9, 4031-4036.

- [135] D. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. Ruoff. *The chemistry of graphene oxide*. Chem Soc Rev (2010) 39, 228-40.
- [136] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, a. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón. *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir (2008) 24, 10560-10564.
- [137] N. Kovtyukhova, P. Ollivier, B. R. Martin, t. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinsky. *Layer by layer assembly of ultrathin composite films from micron sized graphite oxide sheets and polycations*. Chem Mater (1999) 11, 771-778.
- [138] S. Eigler, S. Grimm, M. Enzelberg-Heim, P. Müller, A. Hirsh. *Graphene oxide: efficiency of reducing agents*. Chem Commun (2013) 49, 7391-7393.
- [139] S. Hun Huh. *Thermal reduction of graphene oxide*. En Physics and applications of graphene-Experiments. INTECH (2011)
- [140] R. Rozada, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. Tascón. *Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization*. Nano Research (2013) 6, 216-233.
- [141] M. Zhou, Y Wang, Y Zhai, J Zhai, W. Ren, F Wang, S. Dong. *Controlled synthesis of large area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films*. Chem Eur J (2009) 15, 6116-6120.
- [142] O. O. Ekiz, M. Urel, H. Güner, A. K. Mizrak, A. Dâna. *Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide*. ACS Nano (2011) 5, 2475-2482.
- [143] H. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prudhomme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay. *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. J Phys Chem B. (2006) 110, 8595-8539.
- [144] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. Schniepp, A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, R. Car, K. Prudhomme, I. A. Aksay. *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chem Mater (2007) 19, 4396-4404.
- [145] H. B. Zhang, J. W. Wang, Q. Yan, W. G. Zheng, C. Chen, Z. Z. Yu. *Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide*. J Mater Chem (2011) 21, 5392-5397.
- [146] C. J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J. H. Han, M. H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G. Paulus, N. Reuel, Q. H. Wang, D. Blankshtein, M. S. Strano. *Bi and trilayer graphene solutions*. Nature Nanotechnology (2011) 6, 439-445.
- [147] S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati. *Oxidation mechanism of C in MgO-c refractory bricks*. J Am Ceram Soc (2006) 89, 1308-1316.
- [148] M. Yoshio, H. wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi. *Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbón-coated sphere*. J Mater Chem (2004) 14, 1754-1758.
- [149] H. Liu, Q. We. *The tribological properties of TZP-graphite sel-lubricating ceramics*. Wear (1996) 198, 143-149.

- [150] A. Gangopadhyay, S. Jahanmir. *Friction and wear characteristics of silicon nitride-graphite and alumina-graphite composites*. Tribology Transactions (1991) 34, 257-265.
- [151] M. L. Guo, C. Y. Tsao. *Tribological behavior of self lubricating aluminium/SiC/graphite hybrid composites synthesized by the semi-solid powder densification method*. Comp Sci Tech (2000) 60, 64-74
- [152] S. Bhattacharya, V.K. Sachdev, R. Chatterjee, R. P. Tandon. *Decisive properties of graphite- filled cement composites for device application*. Appl Phys A (2008) 92, 417-420.
- [153] A. M. Bondar, I. Iordache. *Carbon/ceramic composites designed for electrical application*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials (2006) 8, 631-637.
- [154] D. Lahiri, A. Agarwal. *Graphene-reinforced ceramic and metal matrix composites*. En Graphene synthesis and applications. CRC Press (2012)
- [155] S. Watcharotone, D. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. Dommett, G. Evmenenko, S. Wu, S. Chen, C. Liu, S. Nguyen, R. Ruoff. *Graphene silica composite thin films as transparent conductors*. Nano Lett (2007) 7, 1888-1892.
- [156] T. He, J. Li, L. Wang, J. Zhu, W. Jiang. *Preparation and consolidation of alumina/graphene composite powders*. Mater Trans (2009) 50, 749-751.
- [157] Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang. *Preparation and electrical properties of graphene nanosheet /Al₂O₃ composites*. Carbon (2010) 48, 1743-1749.
- [158] K. Wang, Y. Wang, Z. Fan, J. Yan, T. Wei. *Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering*. Mater Res Bull (2011) 48, 315-318.
- [159] Y. Fan, W. Jiang, A. Kawasaki. *Highly conductive few-large graphene/ al₂O₃ nanocomposites with tunable charge carrier type*. Adv Funct Mater (2012) 22, 3882-3889.
- [160] J. Liu, H. Yan, K. Jiang. *Mechanical properties of graphene platelet reinforced alumina ceramic composites*. Ceram Inter (2013) 39, 6215-6221.
- [161] A. Centeno, V. G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C. F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza. *Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 3201-3210.
- [162] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy, M. Reece. *Graphene reinforced alumina nano-composite*. Carbon (2013) 64, 359-369.
- [163] M. Zhou, T. Lin, F. Huang, Y. Zhong, Z. Wang, Y. Tang, H. Bi, D. Wan, J. Lin. *Highly conductive porous graphene/ceramic composites for heat transfer and thermal energy storage*. Adv Func Mater (2013) 23, 263-2269.
- [164] L.S. Walker, V. R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E. Corral. *Toughening in grapheme ceramic composites*. ACS Nano (2011) 5, 3182-3190.

- [165] L. Kvetková, A. Duszová, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Kun, C. Balázs. *Fracture toughness and toughening mechanisms in grapheme platelet reinforced Si_3N_4 composites*. Scripta Mater (2012) 66, 793-796.
- [166] Z. Yin, H. Zhang, Y. Kang, J. M. Feng, Y. Li. *Fabrication of graphene/zirconia nanocomposite by mixing graphite oxide and zirconia nanopowders and pressureless sintering*. Key Engineering Materials (2012) 512-515, 65-68.
- [167] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. Singh, A. Kalkan, S. P. Harimkar. *Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites*. Ceram Inter (2013) 39, 6637-6646.
- [168] A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal. *Graphene nanoplatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering*. Material Science and Engineering A (2013) 582, 338-346.
- [169] P. Miranzo, C. Ramírez, B. Román-Manso, L. Garzón, H. R. Gutiérrez, M. Terrones, C. Ocal, M. I. Osendi, M. Belmonte. *In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 1665-1674.
- [170] J. Zhu, H. M. Wong, K. W. Yeung, S. C. Tjong. *Spark plasma sintered hydroxyapatite/graphite nanosheet and hydroxyapatite multiwalled carbon nanotube composites: mechanical and in vitro cellular properties*. Adv Eng Mater (2011) 13, 336-341.
- [171] Y. Zhao, K. N. Sun, W. L. Wang, Y.X. Wang, X. L. Sun, Y.J. Liang, X. N. Sun, P.F. Chui. *Microstructure and anisotropic mechanical properties of graphene nanoplatelet toughened biphasic calcium phosphate composite*. Ceramics International (2013) 39, 7627-7634.

CAPITULO 2

Procesamiento de materiales compuestos de Si_3N_4 con nanoplaquetas y nanocintas de grafeno

De acuerdo con el objetivo de esta tesis, se han seleccionado tres tipos de nanoplaquetas de grafeno, con dimensiones y propiedades diferentes, para estudiar tanto el posible reforzamiento mecánico como los efectos en las conductividades eléctrica y térmica de materiales de Si_3N_4 . Las características de cada variedad de nanoplaquetas dependen de la forma en la que han sido preparadas, y son básicamente nanoplaquetas de grafeno prístino y dos materiales sintetizados por métodos químicos, a partir de escamas de grafito y de nanotubos de carbono, consiguiendo de esta manera nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanocintas de óxido de grafeno, respectivamente.

El mezclado y homogenización de los polvos cerámicos con las nanoestructuras de carbono se ha realizado en medio líquido y, para cada tipo de nanoestructura, se ha buscado un dispersante apropiado. La densificación de los composites utilizando la técnica de sinterización por *spark plasma* se ha llevado a cabo bajo las condiciones experimentales -temperatura y presión- que aseguraban obtener muestras de elevada densidad sin perjudicar las nanoestructuras de carbono.

2.1 Matriz de Si_3N_4 y aditivos de sinterización

Todos los materiales compuestos así como el material monolítico se han fabricado utilizando como matriz Si_3N_4 , con contenidos de 2 % en peso de Al_2O_3 y 5 % en peso de Y_2O_3 , que constituyen los aditivos de sinterización, ya que forman parte de la fase líquida que se genera, necesaria para favorecer el proceso de densificación. Todos los polvos son finos -submicrométricos- y de alta pureza, como se puede ver en la tabla 2.1 donde se detallan sus características.

En este caso se ha seleccionado un polvo de Si_3N_4 rico en fase α con un tamaño de grano inferior a la micra porque, como se ha indicado en el primer capítulo, esto favorece la formación de una matriz fina con microestructura bimodal, que contiene una proporción granos de la fase β con alta relación de aspecto. Además, el Y_2O_3 forma un líquido de alta viscosidad que permite el control del proceso de difusión, mientras que la Al_2O_3 reduce ligeramente la temperatura de sinterización, evita la cristalización de fases intergranulares no deseadas y mejora la resistencia a la oxidación. En varios trabajos [1-2] ha sido reportada la sinterización efectiva del Si_3N_4 manteniendo un alto ratio $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$, observando un aumento de la tenacidad y la resistencia a la flexión con la cantidad de aditivos [3], sin que la suma de estos sobrepase el 9 % para obtener materiales con alta densidad y refractariedad [1]. Así mismo, grupos como el de Ahmad y Sueyoshi [4], o Belmonte y col. [5] han mostrado que la relación de aditivos 2A5Y es adecuada para densificar materiales compuestos de Si_3N_4 por la técnica de SPS temperaturas $\geq 1500^\circ\text{C}$.

Tabla 2.1 Propiedades de los polvos cerámicos de partida*

	Aditivos		
	Si_3N_4	Y_2O_3	Al_2O_3
Fabricante /tipo	UBE SN-E10	HC Starck Grado C	Baikowski SM8
Pureza	95% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, < 5% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ < 1.3 % O, 0.2 % C	99.90 %	99.99%
D₅₀ (nm)		900	300
S.E BET (m²g⁻¹)	11	14	10

* Información suministrada por los fabricantes.

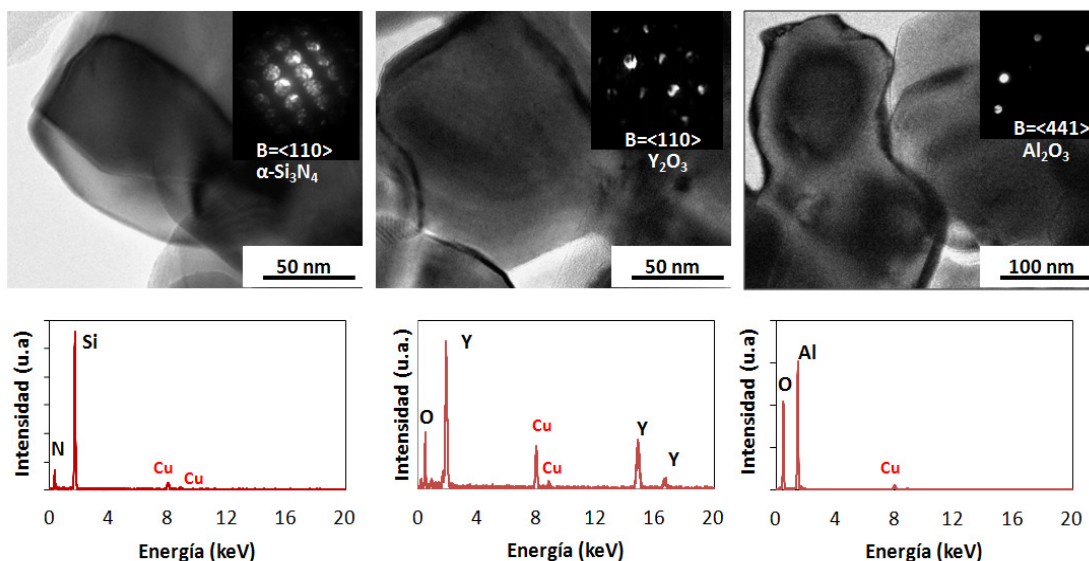


Figura 2.1. Imágenes de TEM de granos de cada uno de los polvos cerámicos utilizados después de la molienda por atrición, con su correspondiente patrón de difracción (NBDP α - Si_3N_4 , Y_2O_3 y Al_2O_3) y microanálisis por EDS. Los picos correspondientes al Cu provienen de la rejilla de soporte utilizada.

Para obtener una distribución homogénea de los aditivos, se han mezclado los polvos, en la proporción mencionada, en un molino de atrición o abrasión con paredes de teflón, donde una tercera parte de su volumen se ha llenado con bolas de Si_3N_4 de 3.5 mm de diámetro, y se han molido durante 2 horas. En la figura 2.1 se muestran imágenes obtenidas por TEM de granos representativos de los polvos de partida, incluyendo los patrones de nanodifracción de electrones (NBDP, “nano beam diffraction pattern”) y los microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, “energy dispersive X-ray spectroscopy”).

El medio elegido para realizar la molienda ha sido etanol, excepto para los composites con nanoplaquetas de grafeno prístino, en cuyo caso se seleccionó alcohol isopropílico. Ambos solventes, además de ser efectivos en la dispersión de los distintos tipos de nanoestructuras de grafeno, han sido también utilizados ampliamente en el procesamiento de Si_3N_4 exclusivamente debido a su fácil eliminación y la ausencia de residuos.

El resumen del procedimiento empleado para fabricar los distintos materiales, que se detallará a continuación, se muestra en el diagrama de la figura 2.2. La descripción

de la preparación de las muestras para caracterizar el material de partida se incluye en el anexo de técnicas experimentales.

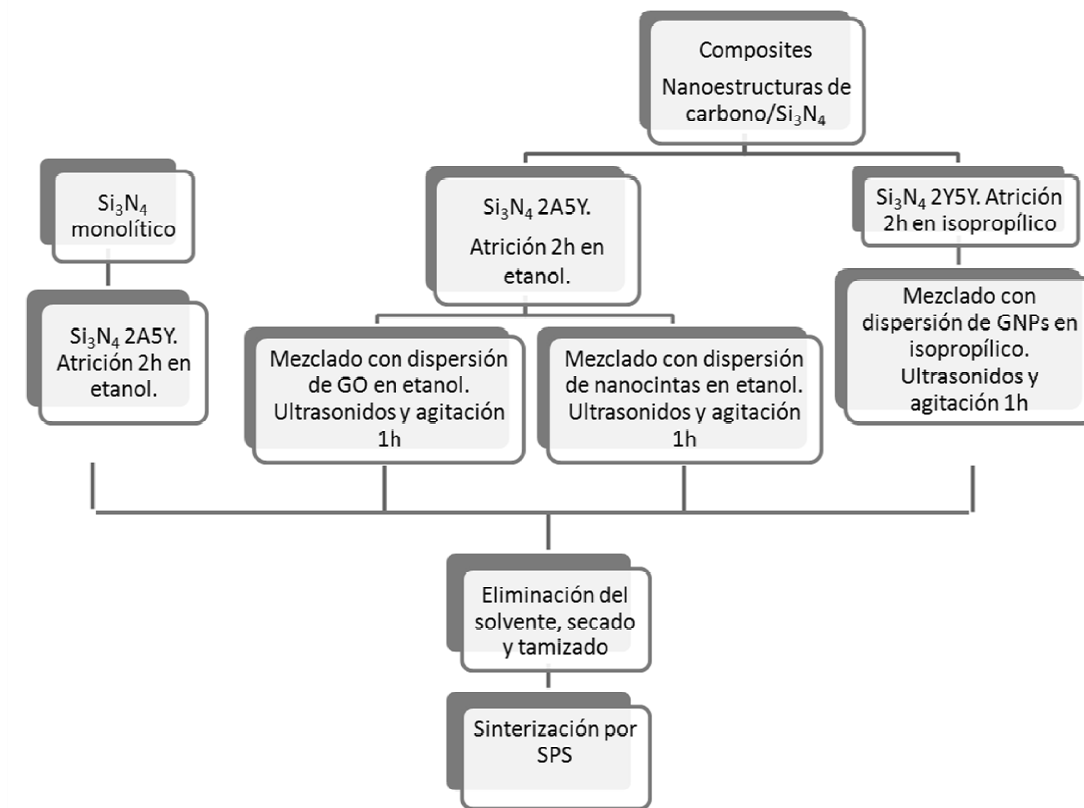


Figura 2.2 Esquema del procesamiento de Si_3N_4 monolítico y los materiales compuestos con nanoplaquetas y nanocintas de grafeno.

2.2 Materiales compuestos de nanoplaquetas de grafeno prístino / Si_3N_4

2.2.1 Nanoplaquetas de grafeno prístino (GNPs)

Se han escogido las nanoplaquetas de grafeno G002-N de Angstrom Materials, que en 2009 eran las de menor tamaño fabricadas y comercializadas por esta empresa en formato de polvo. El proceso de producción que se describe en sus patentes [6-7], corresponde al intercalado de escamas de grafito con tamaños preferentemente inferiores a $1\ \mu\text{m}$ y la exfoliación por choque térmico, aunque también pueden estar

sometidas a un proceso de molienda posterior para reducir aún más el tamaño y número de capas. Las dimensiones de las nanoplaquetas, según datos del proveedor, son de 200 nm de diámetro por 1 nm de espesor sin embargo, como puede comprobarse en las imágenes *a* y *b* de la figura 2.3, el polvo se encuentra altamente aglomerado en el estado de recepción. Tanto el difractograma de rayos X (XRD, “X-ray diffraction”) como el espectro Raman de los polvos (Fig. 2.3 *c* y *d*) muestran características propias de las estructuras gráficas con una banda Raman 2D, asociada con apilamientos de múltiples capas de grafeno.

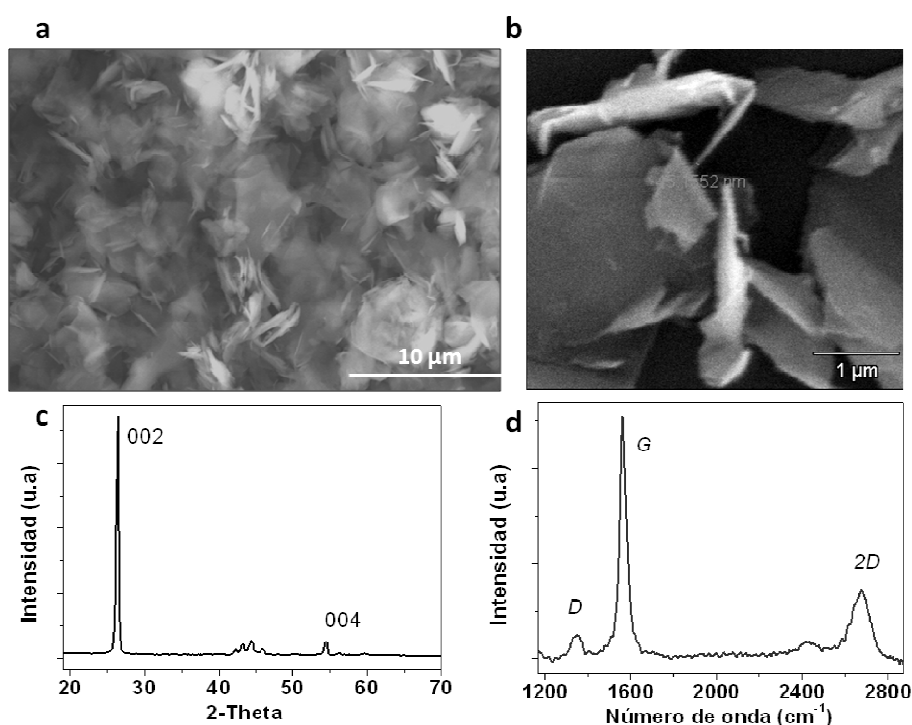


Figura 2.3 *a)* y *b)* Micrografías de SEM de las nanoplaquetas de grafeno G002 recibidas. Se pueden apreciar desde laminillas transparentes hasta nanoplaquetas de muchas capas, cuyo espesor medido de canto es mayor de 50 nm. *c)* Difractograma de XRD con estrecha reflexión de los planos [002] del grafito. *d)* Espectro Raman de las nanoplaquetas con las bandas características D, G, y 2D de materiales gráficos.

Las GNPs, al ser obtenidas sin que medien procesos de oxidación, son altamente hidrofóbicas, como el grafito y el grafeno, y su dispersión se estudió cualitativamente mediante la selección de diferentes solventes que han dado resultado, tanto en el procesamiento de cerámicos como en la dispersión adecuada de MWCNTs para materiales compuestos cerámicos [8]. Tanto la metilpirrolidona (NMP) como el

ortodichlorobenceno (ODCB), que se reportan frecuentemente en la literatura [9-10] como dispersantes óptimos para la exfoliación de grafeno, fueron descartados inicialmente por tener puntos de ebullición muy altos (202 °C y 180 °C respectivamente) por lo que su eliminación sería más difícil, además de presentar cierto grado de toxicidad.

Se prepararon diferentes viales con etanol, isopropanol, acetona, agua con docecilsulfato sódico (SDS), agua con goma arábica y agua con carboximetil celulosa (optapix), todos en una concentración de GNPs de 2 mgml⁻¹. Se sometieron a ultrasonidos (360 W, 50 Hz) durante 2 h y se observó su estabilidad, asociada al grado de clarificación apreciado visualmente, después de 1 semana de reposo. En la figura 2.4 pueden compararse las dispersiones modelo 24 horas después del tratamiento con ultrasonidos, y tras una semana. De los tres solventes orgánicos seleccionados, podemos ver que solo el alcohol isopropílico y la acetona mantienen un alto contenido de nanoplaquetas sin precipitar, mientras que de las suspensiones acuosas preparadas, la que contiene goma arábica fue la que presentó mejores resultados.

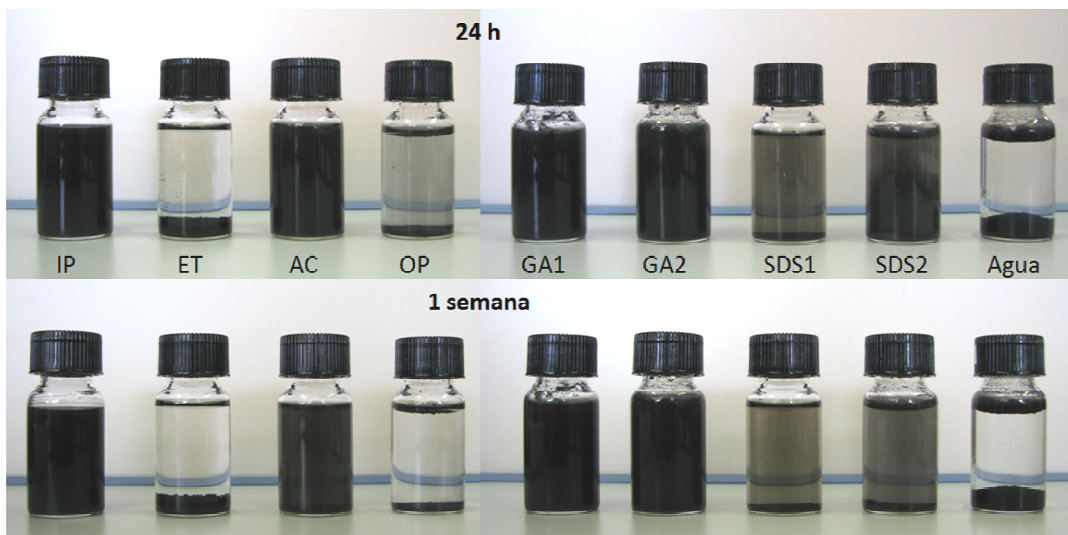


Figura 2.4 Dispersiones de GNPs en distintos solventes orgánicos y suspensiones acuosas cuando han pasado 24 horas y una semana después del tratamiento de 2 horas de ultrasonidos. **IP:** Alcohol isopropílico, **ET:** Etanol, **AC:** Acetona, **OP:** Optapix, **GA1:** Goma arábica R0.25, **GA2:** Goma arábica R2.5, **SDS1:** SDS R0.25, **SDS2:** SDS R2.5, con R ratio dispersante/GNPs.

La goma arábica fue descartada por necesitar de un tratamiento de calcinación de los polvos para eliminarla ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que podía dejar residuos carbonáceos poco cristalinos. Finalmente, se escogió el alcohol isopropílico, que es el que parece mostrar una mayor concentración de GNPs en suspensión. Esta decisión entre los tres solventes orgánicos también se soporta en la clasificación de dispersantes para el grafeno determinado por Hernández y col. [11], donde el alcohol isopropílico ocupa el puesto 19, mientras que el etanol y la acetona se encuentran en los lugares 32 y 34, respectivamente. Además, según los valores de solubilidad calculados [11], el alcohol isopropílico presenta un parámetro de solubilidad de Hildebrand δ_T de $23,6\text{ MPa}^{1/2}$ muy cercano al valor compartido entre los mejores dispersantes, que es de $23\text{ MPa}^{1/2}$.

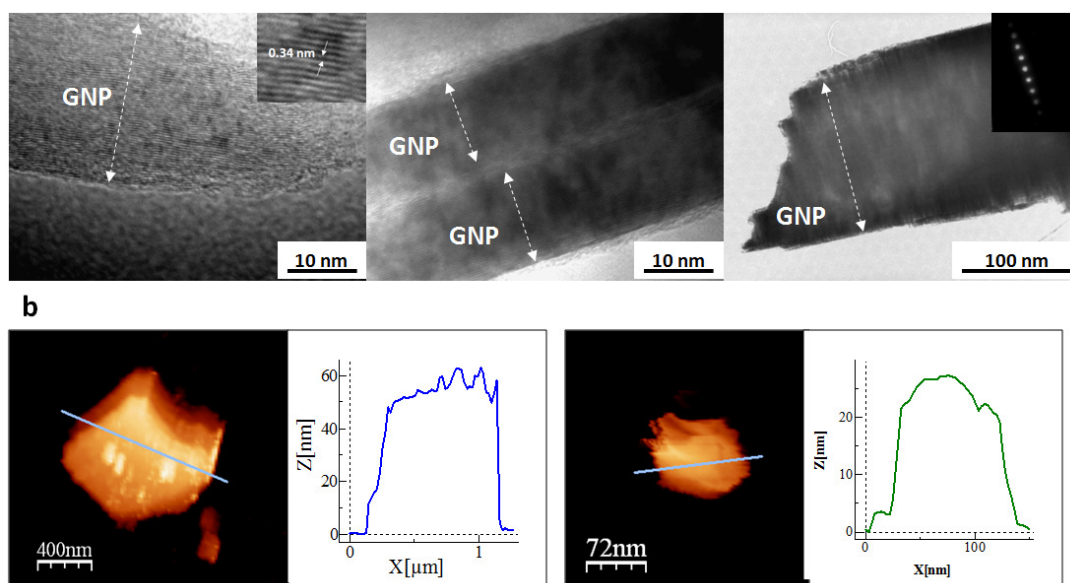


Figura 2.5 a) Imágenes de TEM de diversas nanoplaquetas de grafeno, dispersadas según el protocolo establecido, vistas de canto (en la última imagen se incluye el NBDP de los planos apilados en el eje c de la plaqueta) y **b)** imágenes de topografía de AFM de nanoplaquetas depositadas sobre oblea de Si.

Como se puede ver en las imágenes de TEM (Fig. 2.5 a), las nanoplaquetas dispersadas presentan un amplio rango de tamaños laterales y de espesores. Incluso algunos aglomerados no han podido romperse, como en la imagen central de la fig 2.5 a. Estas dimensiones fueron estimadas también por AFM (Fig. 2.5 b) observando un número aproximado de 20 plaquetas. De todo ello se concluyó que mayoritariamente los diámetros de las GNPs variaban entre 200 nm y 2 μm , y los espesores entre 30 y 400

capas y que estas dimensiones eran representativas del material utilizado en los composites porque, como se describe a continuación, se siguió el mismo método y tiempo de dispersión.

2.2.2 Mezclado con los polvos cerámicos

No se observaron pérdidas de peso significativas mediante el análisis termogravimétrico (TG) de las nanoplaquetas hasta 1000 °C, en una atmósfera inerte, demostrando que soportarían la sinterización en vacío por SPS sin experimentar cambios en el contenido inicial (Fig. 2.6 a). El mezclado de las nanoplaquetas con los polvos cerámicos se obtuvo preparando primero la dispersión de GNPs en alcohol isopropílico, con una concentración de 0.4 mg ml^{-1} y aplicando ultrasonidos durante 1 h. A esta dispersión se le agregó la barbotina de la composición cerámica y se mantuvo dicha mezcla en un baño de ultrasonidos y ayudada con agitación mecánica por molino de palas durante 1 h. Seguidamente se eliminó el solvente con el uso de un rotavapor y se terminó el proceso de secado colocando los polvos en una estufa a 120 °C durante 12 h. Después, se tamizaron a través de una tela de luz de malla de 63 μm . En la figura 2.6 b se muestra el aspecto de los polvos de la composición con 5 de GNPs después de todo el proceso, se puede observar fácilmente la gran diferencia de tamaños entre las GNPs y el polvo cerámico, así como su gran entremezclado.

Siguiendo este procedimiento se han preparado muestras de Si_3N_4 con un contenido creciente de nanoplaquetas, entre el 1 y el 18 % en peso (1.5 – 24.6 % en volumen, vol. %).

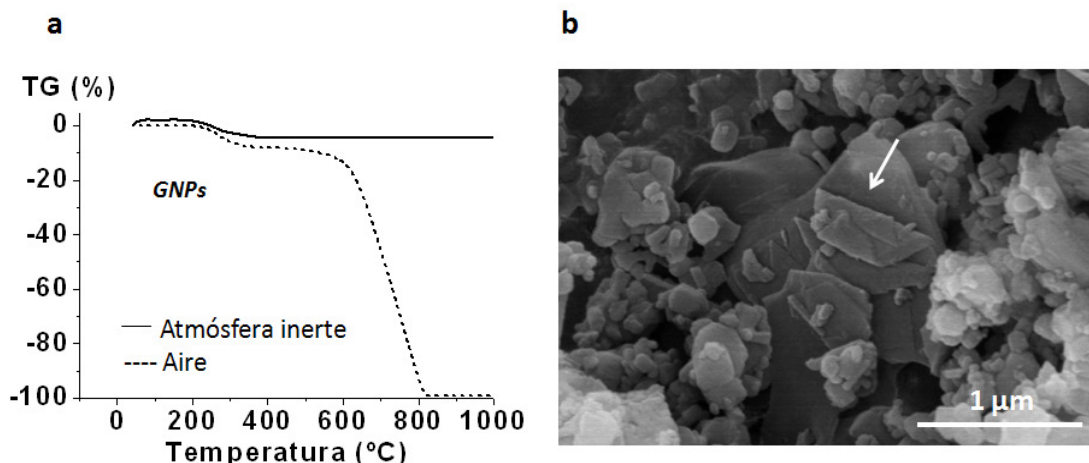


Figura 2.6 a) Termogravimetría de las GNPs en aire y argón, realizada para comparar las posibles pérdidas de peso. **b)** Imagen del polvo de la composición $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3 \text{ vol\% GNP}$. Se puede ver un apilamiento parcialmente exfoliado en el centro de la imagen.

2.2.3 Sinterización por SPS

Los polvos se introducen en un troquel de grafito de alta resistencia (esquema del SPS de la figura 1.5) cuyas paredes internas están cubiertas con grafoil (papel de grafito). Entre los polvos y cada pistón también se coloca papel para evitar el contacto directo y facilitar la extracción. Posteriormente el troquel se envuelve en manta de grafito para evitar pérdidas térmicas y se posiciona en el interior del horno de *Spark Plasma Sintering* (Dr. Sinter SPS-510CE). La temperatura se controla por medio de un pirómetro enfocado en un pequeño orificio que penetra en la pared del troquel.

La sinterización de todos los materiales de GNPs / Si_3N_4 se llevó a cabo en vacío, aplicando una presión uniaxial de 50 MPa y alcanzando una temperatura máxima de 1625 °C, según el programa que se muestra en la figura 2.7. Las muestras obtenidas son discos densos de 20 mm de diámetro por 2.7 mm de altura.

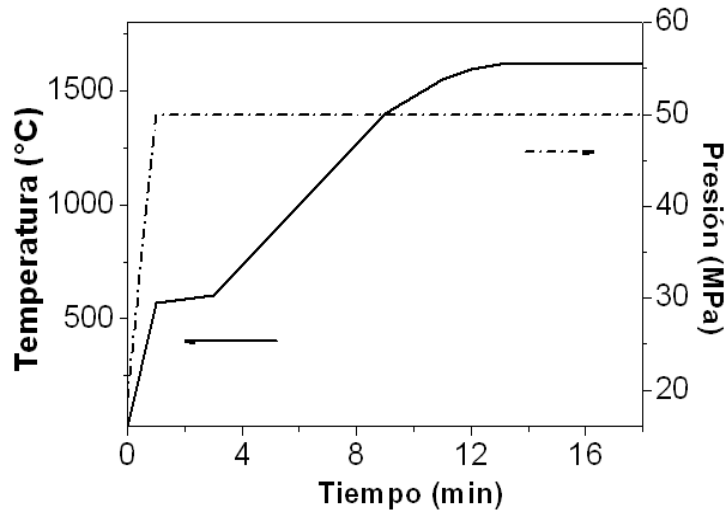


Figura 2.7 Programa de sinterización de los materiales compuestos $\text{GNPs}/\text{Si}_3\text{N}_4$ y del material monolítico. La velocidad máxima de calentamiento es de $133\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

Se realizaron pruebas de sinterización a temperaturas menores a la seleccionada utilizando la composición de $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3\text{ vol\% de GNPs}$, sin embargo, finalmente se decidió utilizar el programa a $1625\text{ }^\circ\text{C}$ para asegurar un alto grado de densificación en las muestras con mayor contenidos de nanoplaquetas. Como se muestra en la tabla 2.2, temperaturas más bajas y tiempos más cortos reducen la densidad relativa y la transformación de fase (medida por XRD).

Tabla 2.2 Resultados de la sinterización de muestras de Si_3N_4 con un contenido de GNPS de 4.3 vol.% con distinta temperatura máxima y tiempo de permanencia a esa temperatura.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (min)	Densidad relativa (%)	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (%)
1585	5	99.3	30
1600	3	97.5	25
1600	5	99.4	60
1625	5	99.9	72

2.3 Materiales compuestos de nanoplaquetas de óxido de grafeno reducido /Si₃N₄

2.3.1 Fabricación del GO

El óxido de grafeno se obtuvo mediante el método de Hummers modificado, según el procedimiento reportado por Gilje y col. [12]. En concreto, se añade 1 g de escamas de grafito (Alfa Aesar) a un vaso de precipitados que contiene 0.84 g de P₂O₅ (98%, Alfa Aesar), 0.84 g de K₂S₂O₈ (99%, Alfa Aesar) y 8 ml H₂SO₄ (95%-97%, Sigma Aldrich), y se mantiene en agitación a 80 °C durante 4.5 h (Fig 2.8 a. A). Seguidamente se añaden 166 ml de agua destilada y se deja reposar 12 h. Se decanta el agua, se lava el precipitado hasta conseguir pH neutro y se deja secar. Para realizar una oxidación más fuerte, el polvo seco de grafito se añade lentamente a un vaso con 38 ml de H₂SO₄ y con cuidado, se agregan también 5 g de KMnO₄ (99%, Fisher Scientific), intentando mantener la temperatura por debajo de 10 °C. Una vez añadido el KMnO₄ la temperatura se fija a 35 °C y se mantiene con agitación por 2 h. Se agregan 76 ml de agua destilada evitando que la temperatura sobrepase 50 °C y se vuelve a dejar en agitación 2 h más. Finalmente se añaden otros 232 ml de agua destilada y 4.4 ml de H₂O₂ (32% sol. ac., Alfa Aesar) (Fig 2.8 a. B) y se deja reposando durante la noche. El óxido de grafeno obtenido se lleva a pH neutro mediante lavado y centrifugado (Fig. 2.8 a.C). En este caso se ha liofilizado para conservarlo (Fig 2.8 a.D) y redispersar en etanol (Fig 2.8 a. E).

El espesor de las nanoplaquetas de GO así obtenidas fue analizado mediante AFM tomando los perfiles de altura del material depositado sobre sustratos de mica. Como puede verse en la figura 2.8 b), hay una diferencia importante con las dimensiones de las GNPs, ya que se encontraron fácilmente hojas finas cuya altura estaba por debajo de los 5 nm. En el patrón de difracción de electrones (SADP, “selected area diffraction pattern”) (Fig. 2.9 a)) se observa además de los puntos correspondientes a la simetría hexagonal, círculos concéntricos difusos característicos de estructuras cristalinas con orden a muy corto alcance orientadas aleatoriamente [13]. Esto indica la ruptura de la red tridimensional de grafito para formar enlaces con los grupos oxigenados que

también se puede determinar por el ensanchamiento de los picos de D y G, y la pérdida de la banda 2D, en el espectro de Raman (Fig. 2.9 b) del GO.

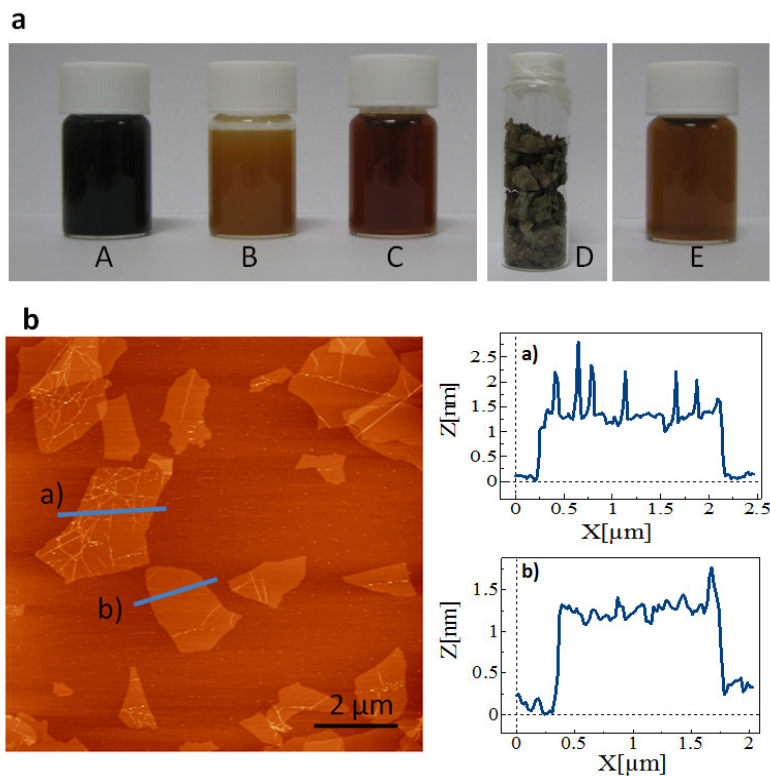


Figura 2.8 a) Cada una de las fases del proceso de fabricación del óxido de grafeno. **A:** intercalado del grafito con $K_2S_2O_8$ y P_2O_5 en H_2SO_4 , **B:** oxidación con $KMnO_4$ en H_2SO_4 , **C:** dispersión en agua después del lavado, **D:** GO liofilizado y **E:** dispersión de GO en etanol. **b)** Imagen topográfica (modo contacto) de AFM de las nanoplaquetas de GO depositadas sobre mica, y perfiles de altura correspondientes.

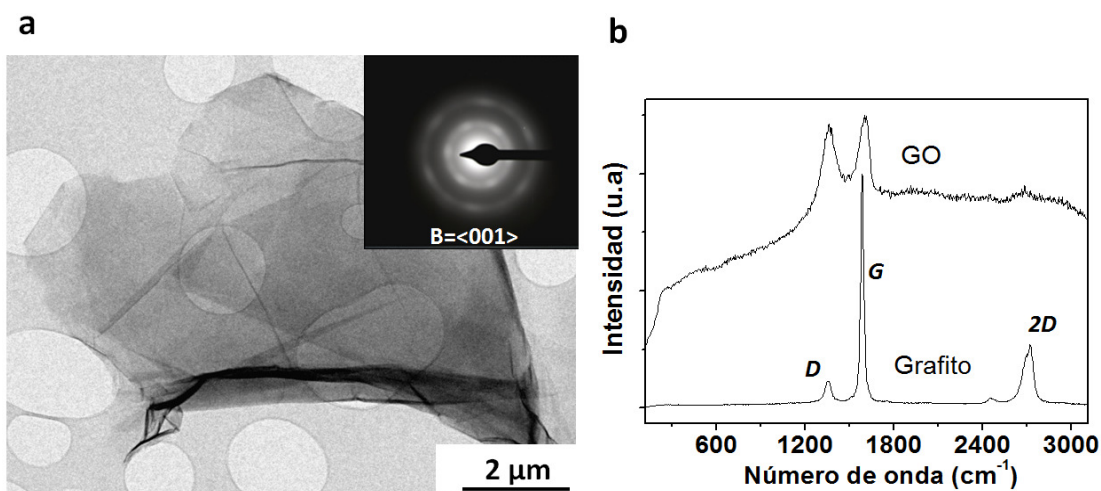


Figura 2.9 a) Imagen de TEM de una nanoplaqueta GO con el patrón de difracción de electrones (SADP) distorsionado por la pérdida de simetría de la red. **b)** Espectros Raman del grafito de partida y del GO obtenido por el método de Hummers modificado.

2.3.2 Mezclado con los polvos cerámicos

La termogravimetría en atmósfera inerte del GO hasta 1000 °C muestra una pérdida de peso $\cong 55\%$ (Fig. 2.10 a), que corresponde a la eliminación esperada de algunos grupos intercalados, (en aire, la pérdida a partir de 400 °C ya está asociada a la oxidación del carbono poco ordenado que constituye las nanoplaquetas). Este resultado se ha tomado en cuenta al momento de preparar las composiciones, por tanto agregando un exceso de GO a la mezcla para compensar la pérdida que sufren durante el proceso de densificación.

Siguiendo un procedimiento similar a como se prepararon los composites con GNPs, el GO liofilizado se dispersó en etanol mediante ultrasonidos y a continuación se agregaron los polvos cerámicos, ayudado también con agitación por molino de palas. El etanol se eliminó en rotavapor a 90 °C y se observó, por el cambio de color de los polvos, que el secado en estufa a 120 °C ya iniciaba el proceso de reducción (Fig 2.10 b)), de modo que la temperatura de la estufa se mantuvo a 80 °C durante 12 h. Finalmente se tamizaron los polvos para disgregarlos. De esta manera se prepararon muestras con contenidos finales estimados de GO reducido (rGO) variaron entre 1 y 5% en peso.

El alto grado de exfoliación que se consigue con la oxidación, y la dispersión en etanol, unido a los efectivos procesos de mezclado, producen un material homogéneo con largas hojas de GO distribuidas entre los granos de Si_3N_4 y con un reducido espesor, que permite ver los granos que se encuentran debajo (Fig 2.10 c) y 2.10 d).

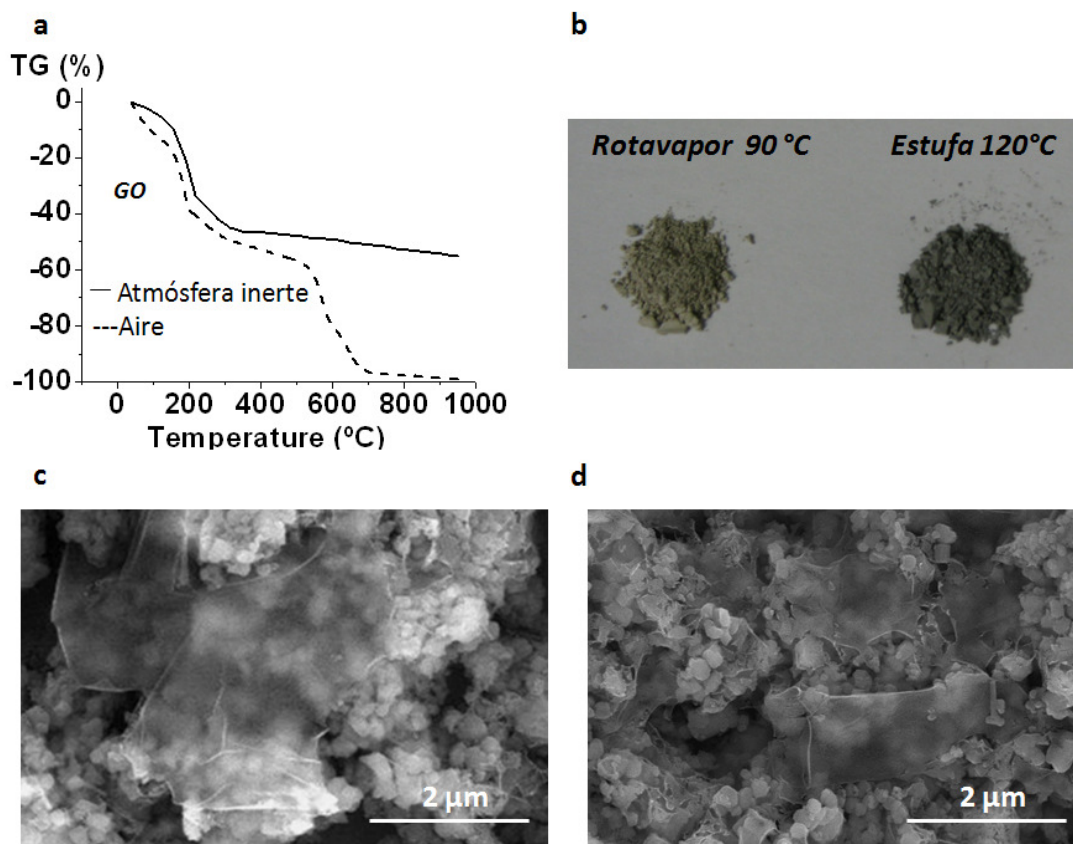


Figura 2.10 a) Termogravimetría de GO en aire y en atmósfera inerte. Los contenidos iniciales de GO se han ajustado considerando estas curvas. **b)** Aspecto de la composición de polvos 4.3 vol.% GO después de eliminar el etanol por medio de rotavapor y después del secado en estufa. A 120 °C el oscurecimiento de los polvos indica una leve reducción. **c)** Nanoplaquetas de GO distribuidas en los polvos cerámicos después del proceso de mezclado (4.3 vol.% GO).

2.3.3 Sinterización por SPS

Una vez mezclado el GO con los polvos cerámicos, se plantearon distintas opciones en cuanto a su reducción. Se descartó el uso de hidracina, método habitualmente utilizado en la literatura, por su toxicidad y se optó por la alternativa del tratamiento térmico, probando tres tipos de tratamientos que se describen seguidamente [14].

En el primer tratamiento (T1) se redujeron los polvos, sin compactar, en un horno de alta temperatura (dentro de un troquel de grafito) en atmósfera de argón y se aplicó un programa de calentamiento con dos mesetas, una a 200 °C durante 15 min y otra a 800 °C durante 10 min, para finalizar con la sinterización por SPS a 1625 °C y 50 MPa de presión uniaxial. El segundo y tercer tratamientos (T2 y T3) se realizaron directamente en el SPS. Para T2 se utilizó también un paso previo a la sinterización (1625 °C, 50 MPa), aplicando una pequeña presión uniaxial de 12 MPa y una temperatura de 600 °C durante 30 min, mientras que el T3 consistió en el programa típico de densificado del composite en el SPS, sin ningún paso previo. Además, para obtener espectros Raman solo del GO, tratado en este rango de temperaturas, se prepararon dos muestras de referencia exclusivamente con GO liofilizado, una con el proceso T1 y otra en SPS a 1500 °C (el GO se introdujo en un pequeño contenedor cilíndrico de grafito que se colocó dentro del troquel de manera que se mantenían los pistones en contacto a través de este contenedor pero no se aplicaba presión directa sobre el material). En la tabla 2.3 se resumen estos tratamientos y en la figura 2.11 se muestran los resultados del estudio por espectroscopia Raman de cada muestra.

Tabla 2.3 Condiciones de los tratamientos térmicos aplicados para estudiar la reducción y sinterización de los polvos de $\text{GO}/\text{Si}_3\text{N}_4$.

Trat.	Polvo	Condiciones de reducción	Sinterización (SPS)	Material compuesto*
1	GO	200 °C/15 min y 800 °C/10 min	-	-
2	GO	1500 °C /30 min	-	-
T1	SN+GO	200 °C/15 min y 800 °C/10 min	1625 °C max, presión uniaxial 50 MPa	SNRGO1
T2	SN+GO	600 °C/30 min, presión uniaxial 12 MPa	Igual que para T1	SNRGO2
T3	SN+GO	-	Igual que para T1	SNRGO3

* Nombrados de acuerdo con tratamientos T1, T2, T3

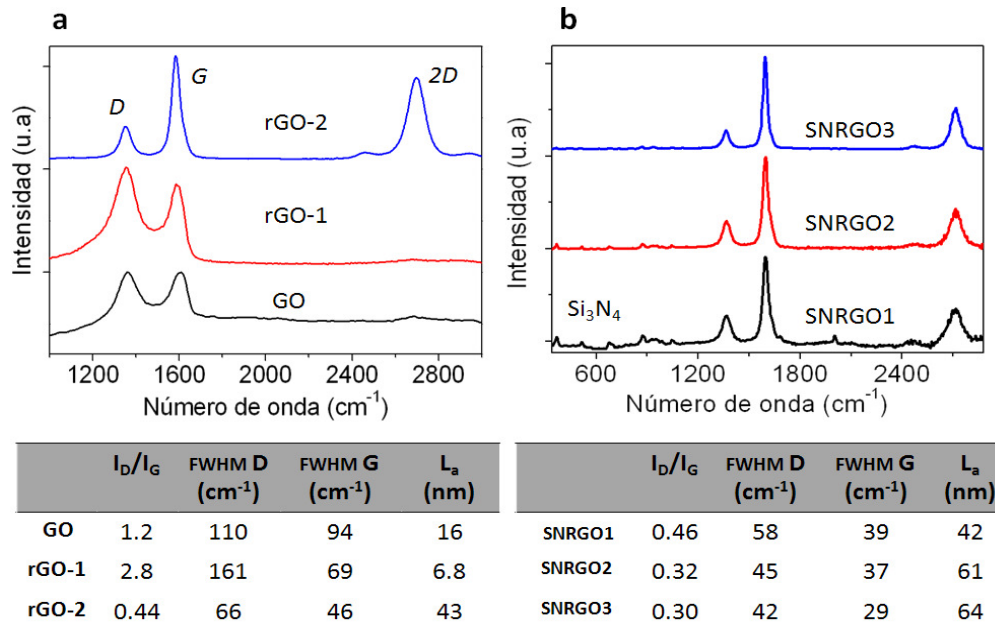


Figura 2.11 a) Espectros Raman de las muestras de GO de referencia, liofilizado, tratado a 800 °C (rGO-1) y 1500 °C (rGO-2). **b)** Espectros correspondientes a los composites densificados siguiendo procesos T1, T2 y T3, respectivamente. En la tabla se incluyen los datos de I_D/I_G , altura a media anchura (FWHM) de las bandas raman y tamaño de la estructura grafítica, L_a (eq 1.2)

De acuerdo con los espectros de la figura 2.11 a, a 800 °C, la eliminación de los grupos funcionales ha dejado hojas de grafeno con dominios cristalinos muy pequeños ($L_a=6.8$ nm) ya que el tamaño inicial de dominio (ec. 1.2) es muy reducido ($L_a=16$ nm). Podemos ver que el desorden aumenta considerablemente por el ratio I_D/I_G de 1.2 a 2.8. Este comportamiento es similar al observado en la reducción con hidracina reportado por Stankovich y col. [15]. (En el caso de una reducción térmica el máximo valor de I_D/I_G se obtendrá cuando además de los grupos oxigenados se empieza a eliminar C en forma de CO y CO₂. [16]). El tratamiento a mayor temperatura permite la reparación de la estructura grafítica superando 2.5 veces el tamaño inicial de los dominios cristalinos en el GO.

En las micrografías de TEM realizadas en bordes y pliegues de las plaquetas tanto en el GO como en el GO reducido a 1500 °C, puede verse como en el GO apenas se define la estructura de planos del contraste característico de zonas amorfas (Fig. 2.12 a), mientras que después del tratamiento térmico ésta se distingue fácilmente.

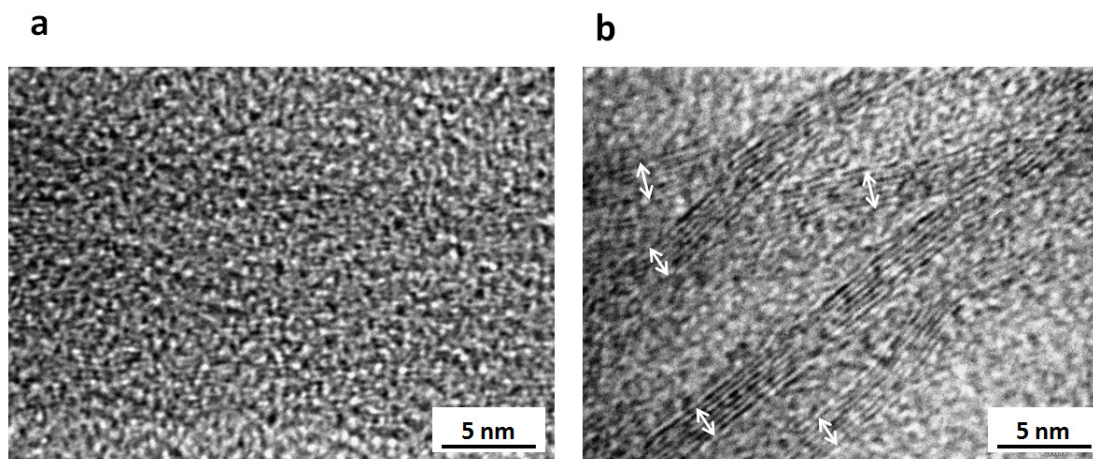


Figura 2.12 a) Imagen de TEM de los pliegues de una nanoplaqueta de GO. **b)** Pliegues en GO reducido a 1500 °C, cuando la mayoría de los grupos funcionales unidos al plano y bordes de las nanoplaquetas se han eliminado y la red cristalina se ha recuperado parcialmente. Se llegan a distinguir apilamientos de 6 capas de grafeno.

La efectividad de la sinterización a 1625 °C, como método para reducir *in situ* el GO y aumentar su cristalinidad, se ve comprobada por las relaciones de intensidad de las bandas D, G y 2D de los materiales SNRGO1, SNRGO2 y SNRGO3. Sin embargo, la reducción térmica T1 resulta inadecuada debido a la formación de estructuras tubulares a partir de las nanoplaquetas (Fig. 2.13 a y b), para reducir la tensión superficial. Este proceso está favorecido porque no se aplica ninguna presión que atrape las plaquetas entre los granos de Si_3N_4 manteniendo su morfología plana, como si se hizo en el tratamiento T2, y puede ser la causa de que SNRGO1 presente un pico D ligeramente más intenso que los otros composites. T2 y T3 resultan muy similares, por lo cual, realizar la sinterización en un solo paso, como los materiales compuestos con GNPs, parece la opción más conveniente.

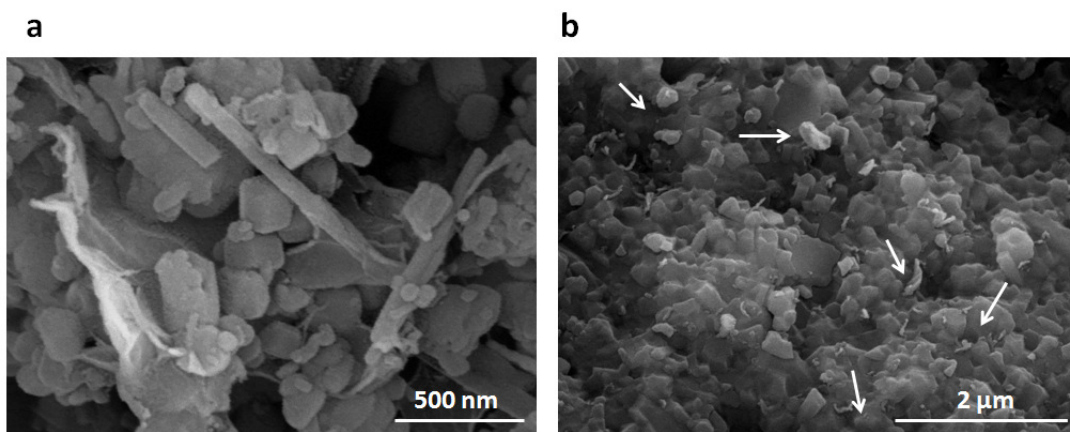


Figura 2.13 *a)* Micrografía de SEM de una estructura tubular formada al enrollarse una nanoplaqueta de GO durante el tratamiento térmico T1. *b)* Imagen de SEM de la superficie de fractura de SNRGO1 donde se observan restos de estas estructuras tubulares.

2.4 Materiales compuestos de nanocintas de óxido de grafeno reducido / Si_3N_4

2.4.1 Fabricación de las nanocintas por apertura de MWCNTs

Las nanocintas de grafeno han atraído la atención de muchos investigadores debido a las variaciones en el transporte eléctrico que se producen al modificar una de las dimensiones laterales de las capas de grafeno, influyendo también el tipo de borde que poseen, ya sea zig-zag o “armchair”. Por otra parte, en el caso de los materiales compuestos y particularmente en Si_3N_4 , de acuerdo con lo revisado en el primer capítulo, se ha visto que los nanotubos de carbono en muy bajos contenidos pueden llegar a aumentar la conductividad eléctrica en varios órdenes de magnitud sin modificar significativamente las propiedades mecánicas.

Como segunda fase reforzante para el último de los materiales compuestos fabricados se han querido combinar las buenas propiedades de las dos nanoestructuras, las estructuras planares de grafeno y los nanotubos de carbono, mediante la fabricación

de nanocintas de grafeno a partir de MWCNTs según el método reportado por el grupo de Tour [17]. El proceso de apertura de los nanotubos consiste en la introducción de un defecto (ruptura de la red cristalina para formar enlace con un grupo oxigenado), que debido a las tensiones de la propia curvatura del nanotubo, tiene mayor probabilidad de propagarse longitudinalmente que diametralmente.

Los MWCNTs fueron obtenidos por depósito químico en fase vapor (CVD) haciendo pasar un aerosol, que contiene 97.5% en peso de tolueno y 2.5% en peso de ferroceno, por un tubo de cuarzo a 800 °C con un flujo de 2.5 L/min. De esta manera se obtiene un bosque de nanotubos que recubre la pared del tubo y que se puede separar fácilmente mediante raspado (Fig 2.14 a) y b)). Para realizar la apertura longitudinal de los nanotubos de carbono se realiza una oxidación moderada utilizando KMnO_4 en medio ácido, como se describe a continuación. Se agregan 200 mg de MWCNTs a un vaso con 60 ml de H_2SO_4 y se coloca en ultrasonidos durante 1 h. Seguidamente se coloca sobre una placa calefactora con agitación magnética y se agrega 1 g de KMnO_4 , manteniendo la reacción a 60 °C durante 2 h. Se retira de la placa y se añaden 300 ml de agua destilada y 3 ml de H_2O_2 gota a gota. Finalmente se procede con el lavado y centrifugado hasta pH neutro de forma similar que el GO, y se liofiliza para conservar.

El material resultante lo constituyen nanotubos de carbono con grupos oxigenados, abiertos parcial o completamente de forma longitudinal. En algunos casos se encuentran abiertos solo por los extremos y pero en su mayoría se han exfoliado, separándose para dejar nanocintas de distinto número de capas (Fig 2.14 c y e). Presentan un espectro Raman característico del óxido de grafeno (Fig 2.14 d).

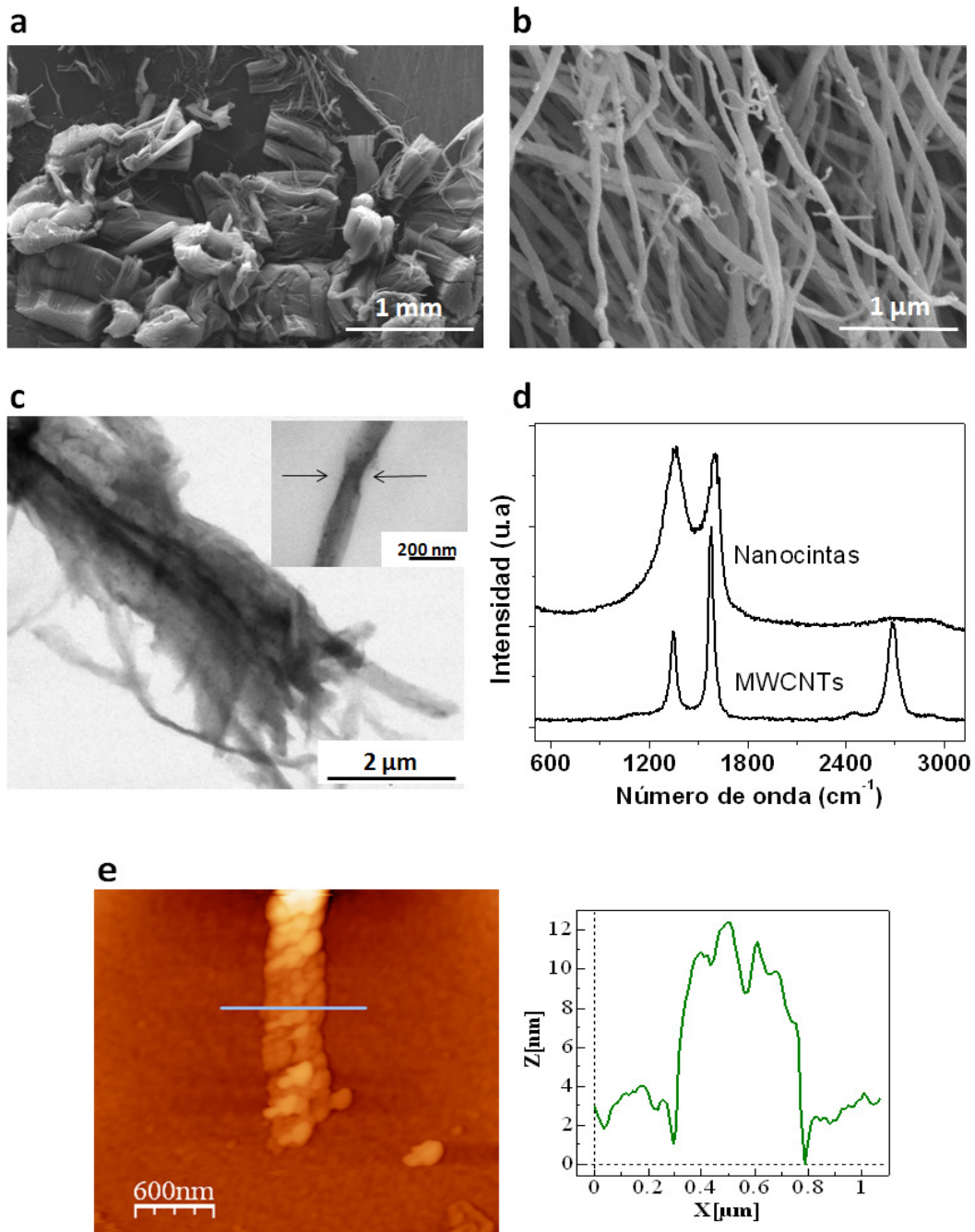


Figura 2.14 *a) y b)* Imágenes de SEM de “bosques” de nanotubos de carbono después de raspar el tubo de cuarzo. Se observa una longitud aproximada de 700 μm y diámetros de hasta 150 nm. *c)* Imagen de TEM de un aglomerado de nanocintas, en la imagen inserta se observa como se ha abierto el nanotubo por los extremos y se estrecha hacia el centro. *d)* Espectros Raman de los MWCNTs antes y después del tratamiento oxidante. *e)* Imagen de topografía (modo contacto) de AFM del extremo de una nanocinta con su perfil de altura.

2.4.2 Mezclado con los polvos cerámicos

Para fabricar los materiales compuestos se realizó también el análisis termogravimétrico hasta 1000 °C de las nanocintas, mostrando una pérdida de peso mayor que la del GO, de aproximadamente 65% (Figura 2.15 a). Este comportamiento también fue considerado en el cálculo de los contenidos de nanocintas de los materiales compuestos.

El mezclado con los polvos cerámicos se realizó de forma similar al GO, mediante una dispersión en etanol con ayuda de ultrasonidos y molino de palas. Se secaron los polvos también por rotavapor a 90 °C y estufa a 80 °C y se tamizaron utilizando el mismo tamaño de rejilla de 63 mesh. Este método también resultó efectivo para obtener una distribución homogénea de las nanoestructuras en el Si_3N_4 , como puede verse en la Figura 2.15 b.

Se fabricaron muestras con contenidos de nanocintas entre 1 y 5 % en peso.

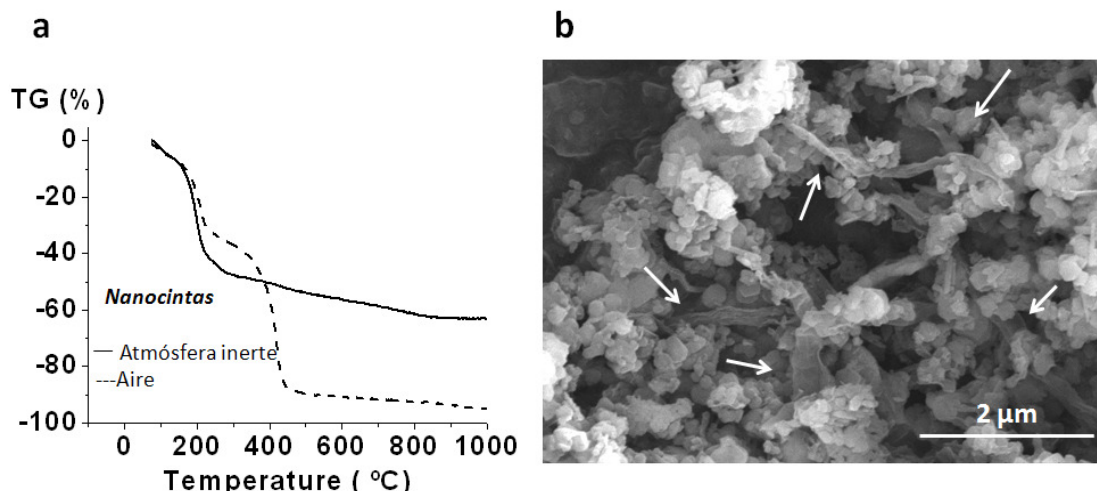


Figura 2.15 a) TG de las nanocintas de grafeno. **b)** Polvo de un composite de nanocintas Si_3N_4 después del proceso de mezclado donde se observan las nanocintas distribuidas homogéneamente.

2.4.3 Sinterización por SPS

Teniendo en cuenta los resultados de la reducción del GO durante el programa de calentamiento del SPS, 50MPa de presión uniaxial y 1625 °C de temperatura máxima, la sinterización de los materiales compuestos con nanocintas de óxido de grafeno, se realizó siguiendo los mismos parámetros.

Referencias del Capítulo 2

- [1] I. Iturriza, F. Castro, M. Fuentes. *Sinter and sinter-HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additions*. J Mater Sci (1989) 24, 2047-2056.
- [2] J. F. Yang, T. Ohji, K. Niihara. *Influence of yttria-alumina content in sintering behavior and microstructure of silicon nitride ceramics*. J Am Ceram Soc (2000) 83, 2094 -2096.
- [3] E. Y. Sun, P. F. Becher, K. P. Plucknett, C.H. Hsueh, K. B. Alexander, S. B. Waters, K. Hirao, M. E. Brito. *Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, effects of yttria and alumina additives*. J Am Ceram Soc (1998) 81, 2831-2840.
- [4] N. Ahmad, H. Sueyoshi. *Properties of Si_3N_4 -TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si_3N_4 and Ti powders*. Ceram Int (2010) 36, 491-496.
- [5] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi. *Spark plasma sintering: a powerful tool to develop new silicon nitride- based materials*. J Eur Ceram Soc (2010) 30, 2937-2946.
- [6] B. Z. Jang, A. Zhamu, G. Jiusheng. *Mass production of nano-scaled platelets and products*. United States Patent 7785492 (2006)
- [7] B. Z. Jang, A. Zhamu. *Method of producing nano-scaled graphene and inorganic platelets and their nanocomposites*. United States Patent 7892514 (2007)
- [8] M. Belmonte, C. Vallés, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, P. Miranzo, M. I. Osendi. *Processing route to disentangle multi-walled carbon nanotube towards ceramic composites*. J Nanosci Nanotechnol (2009) 9, 6164-6170.
- [9] W. Zhao, F. Wu, H. Wu, G. Chen. *Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling*. J Nanomater (2010) 528235.
- [10] Z. Liu, C. Fan, L. Chen, A. Cao. *High-throughput production of high-quality graphene by exfoliation of expanded graphite in simple liquid benzene derivatives*. J Nanosci Nanotechnol (2010) 10, 7382-7385.
- [11] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. Coleman. *Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery*. Langmuir (2010) 26, 3208-3213.
- [12] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang , R. B. Kaner . *A chemical route to graphene for device applications*. Nano Lett (2007)7, 3394-3398.
- [13] N. R Wilson, P. A Pandey, R. Beanland, R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J. P Rourke, S. J. York, J. Sloan. *Graphene oxide: structural analysis and application as highly transparent support for electron microscopy*. ACS Nano (2009) 3, 2547-2556.

- [14] C. Ramírez, S. M Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, F. M. Figueiredo, M. Terrones, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo. *Synthesis of conducting graphene/Si₃N₄ composites by spark plasma sintering*. CARBON (2013) 57, 425-432.
- [15] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff. *Synthesis of graphene- based nanosheets via chemical reduction of exfoliates graphite oxide*. CARBON (2007) 45, 1558-1565.
- [16] S. Hun Huh. *Thermal reduction of graphene oxide*. En Physics and applications of graphene-Experiments. INTECH (2011)
- [17] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour. *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature (2009) 458, 872-877.

CAPITULO 3

Caracterización microestructural de los materiales

El efecto de las nanoplaquetas y nanocintas de grafeno en las propiedades del Si_3N_4 va estrechamente ligado a los cambios microestructurales que generan estas nanoestructuras, por causa de sus dimensiones, grado de exfoliación y comportamiento durante la sinterización. Las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), ampliamente utilizadas para estudiar la distribución de las fases presentes en los materiales compuestos, se han combinado con la microscopía Raman confocal, que en la actualidad es una herramienta imprescindible para la caracterización de nanoestructuras de carbono, con el objetivo de ofrecer una visión más completa del estado de los nanorefuerzos en la matriz cerámica.

3.1 Proceso de sinterización por spark plasma

Como se describió en el capítulo 1, los principales fenómenos que participan en la densificación del Si_3N_4 en fase líquida son el reordenamiento de partículas, la solución-precipitación de las partículas más pequeñas, para producir la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$, y el crecimiento de grano. Estas etapas se pueden identificar, a partir de los datos obtenidos durante la sinterización por la técnica de spark plasma, representando la velocidad de desplazamiento del pistón (relacionada con la compactación de los polvos durante el proceso) en función de la temperatura.

De acuerdo con Petzow y Herman [1], mediante el uso de las técnicas de sinterización convencionales, la temperatura a la cual se produce el reordenamiento de las partículas de Si_3N_4 con aditivos de Y_2O_3 y Al_2O_3 en un ratio 2:1, es de aproximadamente 1300 °C, y para el proceso de solución-precipitación se registra cerca de 1600 °C. Hay que resaltar que utilizando técnicas convencionales, los tiempos y temperaturas requeridos para la densificación son mayores que los empleados en la técnica de SPS.

En la figura 3.1 a) se puede observar el comportamiento asociado a estos procesos para los composites de Si_3N_4 /GNP sinterizados por SPS, a medida que aumenta la cantidad de de nanoplaquetas de grafeno prístino (GNPs). En la tabla inferior a la gráfica (Fig 3.1 b) se muestra un resumen con las temperaturas a las que se produce el reordenamiento de partículas y la relación de las velocidades de contracción de ambas etapas de densificación.

Ambas etapas ocurren a temperaturas menores que las mostradas arriba para el Si_3N_4 monolítico utilizando técnicas convencionales. Un comportamiento similar ya fue observado por Belmonte y col. [2] en la sinterización del Si_3N_4 con aditivos de Y_2O_3 and Al_2O_3 por spark plasma, argumentando como una posible causa para ello, la mejora del mojado de los granos de Si_3N_4 por la fase líquida debido a la presencia de campos eléctricos.

Los presentes datos también indican una tendencia general de disminución de la temperatura a la que se produce el reordenamiento de partículas con el aumento de

nanoplaquetas de grafeno, que es de 200°C para el composite con 20.6% en volumen de GNPs. Además, la temperatura del proceso de solución- precipitación se ve ligeramente modificada mostrando también una pequeña disminución ~40 °C para los composites con mayor contenido de nanoplaquetas.

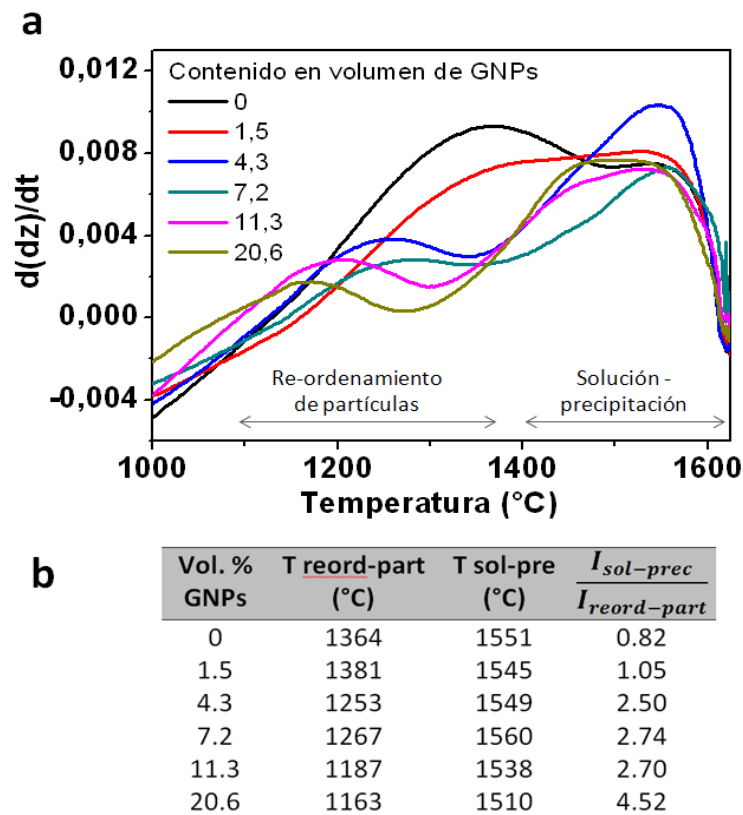


Figura 3.1 a) Etapas principales de la sinterización de los composites con GNPs, vistas a través de los cambios en la velocidad de contracción con la temperatura. **b)** Temperaturas a las cuales se produce aproximadamente el reordenamiento de partículas y la solución-precipitación según el contenido de nanoplaquetas, y la relación entre los máximos. Con el aumento de nanoplaquetas el reordenamiento de partículas se produce a temperaturas menores.

Miranzo y col. estudiaron el efecto de los nanotubos de carbono en la velocidad de sinterización de Si_3N_4 por SPS encontrando que, aunque era menor que para el material monolítico, a medida que aumentaba la cantidad de CNTs la temperatura de reordenamiento de partículas aumentaba también [3]. Esto es contrario a lo que se observa con el contenido de GNPs, sin embargo, como apuntan Miranzo y col., se da una competencia entre el aumento de partículas conductoras, que mejoraría gradualmente

el efecto del campo eléctrico, con las tensiones producidas por la presencia de partículas de alta relación de aspecto que no son “sinterizables” y que retardan el proceso de densificación. De esta manera parece posible que en los composites con GNPs tenga más peso el aumento de la conductividad eléctrica, ya que las dimensiones laterales son relativamente menores comparado con la longitud de los nanotubos de carbono, y estos últimos también percolan antes lo que retardaría la densificación. Se han realizado también experimentos en los que, modificando el troquel, se hace pasar la corriente por los polvos o sólo por el troquel y se observan efectos positivos en la densificación cuando la corriente fluye por los polvos [4].

En la figura 3.2 se compara el efecto en la sinterización de un contenido de 4.3 % en peso de GNPs, rGO y nanocintas, respectivamente. Se puede apreciar que la etapa de reordenamiento de partículas ocurre a una temperatura mayor tanto para los rGO como para las nanocintas, siendo el caso del rGO el más pronunciado. Este hecho concuerda con lo expuesto anteriormente sobre los factores que ralentizan el proceso de densificación ya que tanto el rGO como las nanocintas pasan por procesos de reducción durante la sinterización por SPS, tienen menor conductividad eléctrica, contienen más impurezas del procesamiento, se encuentran más exfoliadas y tienen mayores dimensiones laterales que las GNPs.

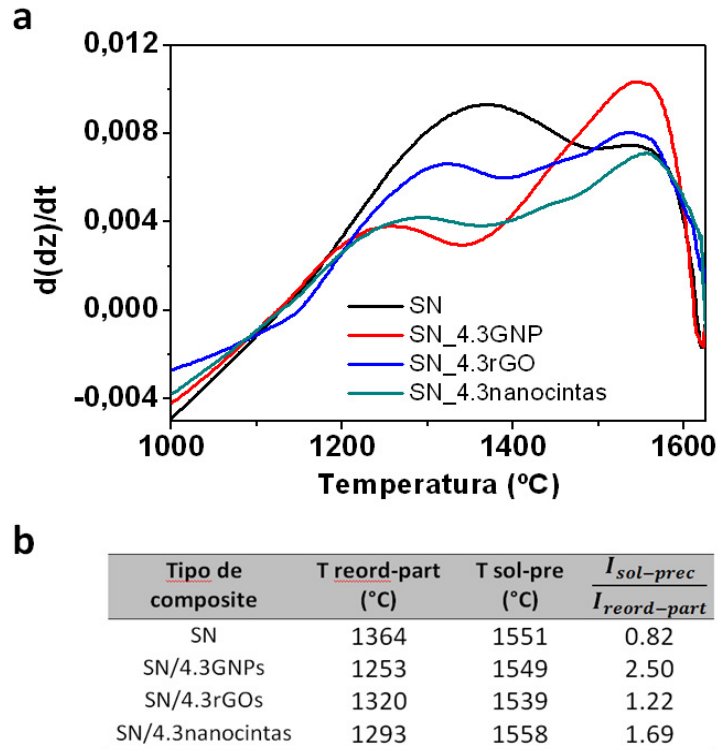


Figura 3.2 a) Efecto de los tipos de nanoestructuras de carbono utilizados en la sinterización. **b)** Temperaturas a las que se dan los procesos de reordenamiento de partículas y solución-precipitación. Las nanoestructuras con grupos oxigenados retardan el proceso si se comparan con las nanoplaquetas de grafeno prístino.

Otro aspecto importante relacionado con el proceso de sinterización, lo podemos encontrar si apreciamos la presión en la cámara del SPS (Fig. 3.3a), registradas desde que empieza a medir el pirómetro a temperaturas cercanas a 600 °C. Aquí podemos ver como a mayores contenidos de GNPs, la pérdida de vacío también aumenta y se producen dos máximos, uno en torno a 600 °C y otro hacia el final del programa de sinterización por encima de 1400 °C. El primero puede estar asociado con procesos de descomposición de las nanoestructuras de carbono por la presencia residual de oxígeno, mientras que el segundo puede relacionarse con algún tipo de reacción del Si_3N_4 en presencia de carbono. Si de nuevo comparamos el efecto de los tres tipos de composites (Fig. 3.3b) podemos ver también estos dos máximos con otra pérdida menos intensa para el rGO a 1000 °C.

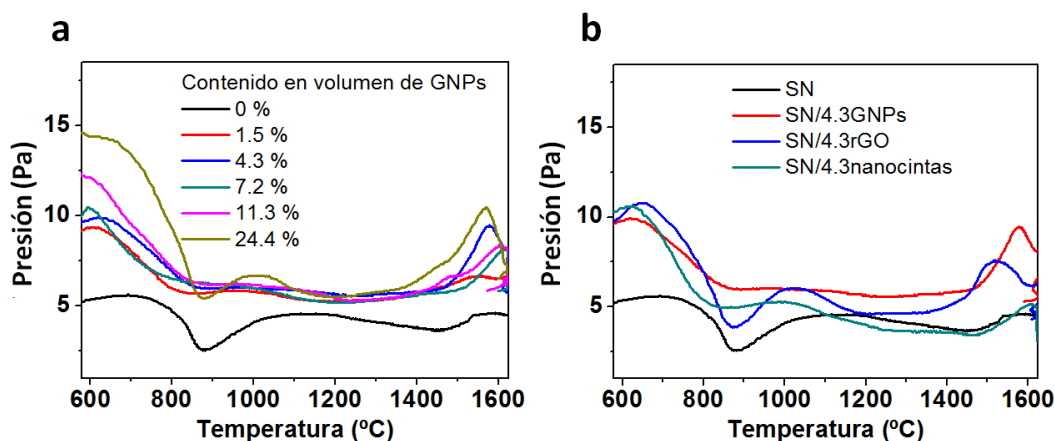


Figura 3.3 Pérdida de vacío en la cámara del SPS debida a reacciones de los materiales durante la sinterización, comparando **a)** el efecto del contenido de GNPs y **b)** el tipo de nanoestructura.

El hecho de que a 600 °C la pérdida de vacío dentro de la cámara sea similar para los tres composites puede indicar que la mayor parte de la reducción de las nanoestructuras con grupos oxigenados ya se haya llevado a cabo en la etapa de calentamiento más rápida (desde la temperatura ambiente hasta 600 °C). Acerca de este proceso, Hun [5] observó, mediante las técnicas de XRD, FT-IR y Raman, que hasta 200 °C se da la eliminación de moléculas de agua intercaladas en el material, entre 200 °C y 600 °C, la pérdida mayoritaria de los grupos carboxilos y entre 600 °C y 800 °C, la eliminación parcial de los grupos hidroxilos. Este último proceso sería responsable del ligero aumento de las curvas correspondientes al rGO y las nanocintas sobre la de GNP, en este rango de temperaturas. El pico cercano a 1000 °C, experimentado por composites de rGO y nanocintas, puede asociarse también con la etapa de eliminación de los grupos epóxido [5].

Para encontrar fases producto de una posible reacción del Si_3N_4 con el carbono, que pudieran asociarse con el incremento de la pérdida de vacío entre 1500 °C y 1600 °C, se utilizaron las técnicas de XRD y microscopía Raman (un apartado sobre la preparación de las muestras y condiciones de medida utilizadas para éstas y otras técnicas se puede ver en el anexo al final de esta tesis). Si bien, mediante XRD, solo se observó la presencia de una fase de carburo de silicio (SiC) en los composites con 20.6 y 24.4 % en volumen de nanoplaquetas (Fig. 3.4), mediante los mapas de intensidad de los distintos picos recogidos en los espectros Raman, se pudo identificar claramente la

existencia de SiC también para los menores contenidos de nanoplaquetas, así como dar una posible explicación a su formación.

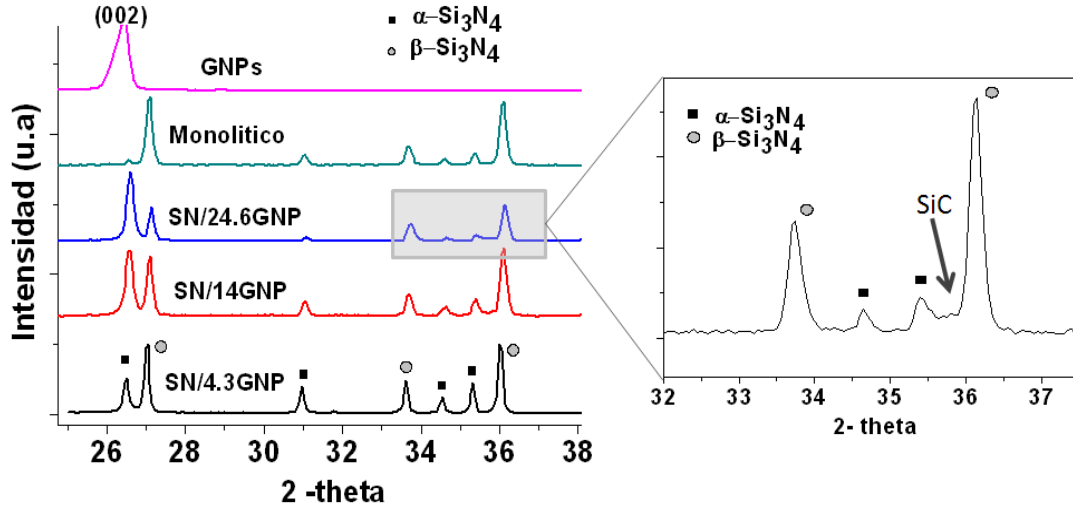


Figura 3.4 Difractogramas de los composites con contenidos en volumen de GNPs de 4.3%, 14%, y 24.6%. Se han incluido los difractogramas correspondientes al Si_3N_4 monolítico y GNP. A 26.5° la reflexión de los planos del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se traslapa con la debida a las capas de carbono con orden hexagonal. La presencia de SiC solo se intuye para los composites con mayores contenidos de GNPs como el de 24.6 % en volumen.

Si estudiamos los espectros Raman de un área del Si_3N_4 monolítico se puede detectar en ciertas zonas, además de los modos correspondientes a las fases alfa y beta [6], una intensa banda a 520 cm^{-1} que se asocia a Si libre. Tomando esta banda para realizar un mapa de intensidad, como el que puede verse en la figura 3.5 a, encontramos efectivamente sitios de concentración de Si distribuidos homogéneamente en el material [7]. Inclusiones de silicio fueron también reportadas por Rouxel y Piriou [8] y Muraki y col. [9] al estudiar vidrios de oxinitruro y materiales de Si_3N_4 fabricados por varias vías. El Si podría estar presente en los polvos de partida, pero como se utilizaron polvos de alta pureza, la razón de su formación la atribuyen a un proceso de descomposición térmica del Si_3N_4 mediante las reacciones:



Las temperaturas a las que sucede esta descomposición se encuentran entre 1500 – 1900 °C [10-11] y dependen de la atmósfera del horno.

Si se observa la superficie de las muestras con GNPs y rGO ya no se detecta Si libre, a diferencia de lo que ocurre con el Si_3N_4 monolítico, sino una banda a 796 cm^{-1} debida a pequeñas cantidades de SiC (Fig 3.5 a). Para los materiales con nanocintas, las regiones de SiC son más pequeñas y dispersas que en los otros dos materiales, pero los espectros promedio de las áreas seleccionadas tampoco muestran el incremento de la banda a 520 cm^{-1} , lo cual podría indicar que las dimensiones de las nanocintas y su proceso de reducción limitan la formación de Si y de SiC.

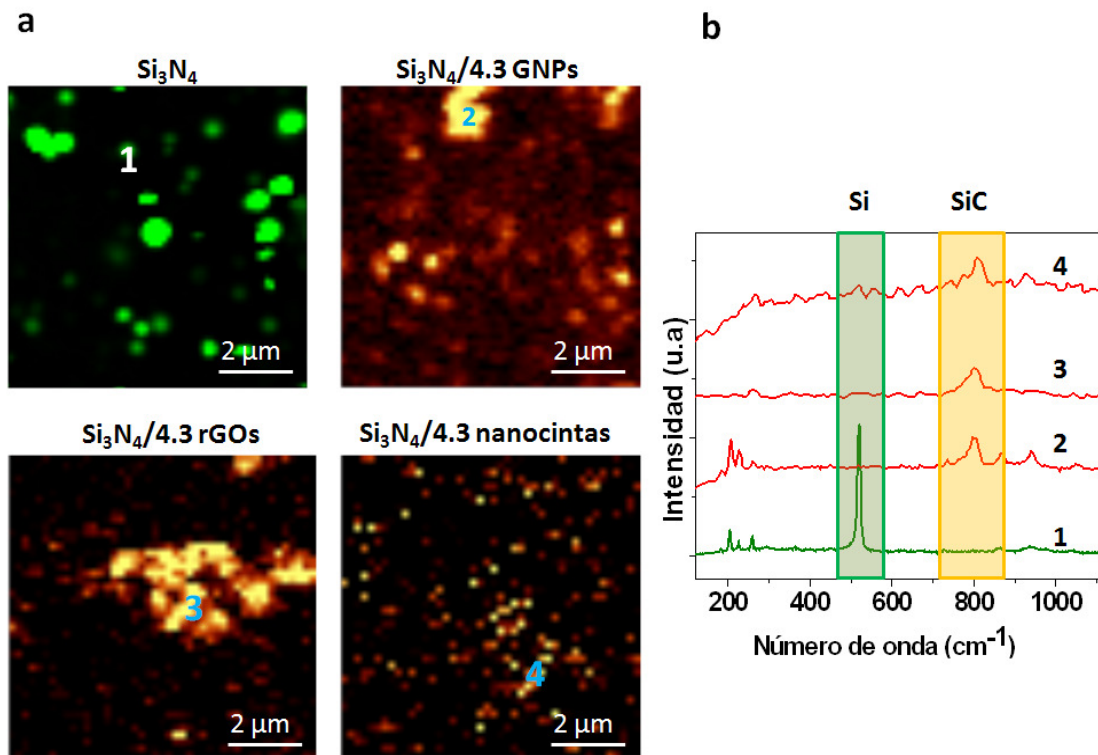


Figura 3.5 a) Mapas de intensidad de las bandas Raman que aparecen a 520 cm^{-1} en el Si_3N_4 monolítico y a 796 cm^{-1} en los composites con nanoestructuras de carbono y que muestran las áreas donde se han formado precipitados de Si (verde) y SiC (naranja brillante). **b)** Espectros puntuales extraídos de cada una de las regiones indicadas en las imágenes, a manera de ejemplo.

La formación de SiC a partir del silicio y del carbono aportado por las nanoestructuras es posible basándose en resultados obtenidos en distintos escenarios, como por ejemplo, el tratamiento térmico a 900 °C de C_{60} depositado entre dos capas de

Si para producir β -SiC [12], o, como muestra la reciente forma de obtener nanocomposites de SiC/Si₃N₄ mediante el uso de polvo de Si-N-C amorfo (obtenido de un precursor polimérico) sinterizado a por HP a 1700 °C o por GPS a 1900 °C [13], y también el calentamiento a 1600 °C de carbón vegetal con Si para producir composites de Si/ β -SiC [14]. Sin embargo, con el aumento de nanoestructuras, la gran cantidad de carbono disponible también podría conducir a formar SiC de acuerdo con las reacciones propuestas por Watari en su trabajo sobre la sinterización por HP de polvos de Si₃N₄ recubiertos con carbono [15], teniendo en cuenta la capa de sílice inherente en cualquier polvo de Si₃N₄, y que son:



3.2 Densidad y transformación de fase del α -Si₃N₄ en los materiales compuestos

La densidad de los materiales se obtuvo mediante la aplicación del principio de Arquímedes utilizando una balanza acondicionada a tal fin. La densidad teórica de los composites se calculó por la regla de las mezclas [16] tomando para el Si₃N₄ el valor de 3.23 gcm⁻³ [17] y, tanto para las nanoplaquetas de grafeno prístinas como para las reducidas, 2.2 gcm⁻³, que coincide con el valor para las GNP del suministrador. En la mayoría de los trabajos que involucran óxido de grafeno no hay unanimidad sobre la densidad teórica del GO debido a los distintos métodos de fabricación y reducción (Walker et al [18], 1.0 gcm⁻³, Centeno et al., [19] 2.2 gcm⁻³, Fan et al. [20], 2.28 gcm⁻³); por tanto, se ha asumido que la estructura de carbono que permanece en el composite después de la reducción, producida por tratamiento térmico, y de la presión mecánica a las que se somete el composite tiene una estructura gráfica ordenada (vista por Raman y TEM) y entonces se puede asumir el valor de densidad 2.2 gcm⁻³.

Tabla 3.1 Densidad relativa de los composites de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno (GNPs y rGOs) para los diferentes contenidos. El material monolítico es el primer valor de la tabla.

Contenido en volumen GNP (%)	Densidad relativa (%)
0	99.9
1.5	99.9
4.3	99.9
7.2	99.7
11.3	99.8
14.0	99.7
16.7	99.6
20.6	99.4
24.4	99.7
Contenido en volumen de rGO (%)	Densidad relativa (%)
1.5	99.9
2.2	99.9
3.6	99.9
4.3	99.9
7.2	99.8
Contenido en volumen de nanocintas(%)	Densidad relativa (%)
1.5	99.9
2.2	99.9
4.3	99.7

Todos los materiales muestran una densidad relativa por encima del 99% (Tabla 3.1) y una porosidad menor al 0.3 %, lo cual indica que, para las condiciones experimentales utilizadas, el contenido de nanoplaquetas no afecta a la densidad final.

Para determinar el grado de transformación de fase del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, se ha utilizado el procedimiento de Gazzara y Mesier [21], basado en intensidad de difracción de las reflexiones de rayos X de los planos (210) de las fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Podemos ver que en el caso de los composites con GNPs el contenido de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ oscila entre 40 y 85 %.

Walker *et al* [18] utilizaron temperaturas de sinterización relativamente bajas y tiempos cortos para impedir la transformación, y de esta manera, densificaron un material con una matriz 100 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, con una microestructura fina de granos equiaxiales. Por otro lado, Balaszi y col. [22] haciendo uso de un horno de HIP

necesitaron tiempo largos y temperaturas elevadas de densificación, y por tanto, obtuvieron una completa transformación a la estructura β - Si_3N_4 . En esta memoria se ha conseguido obtener materiales densos, con una microestructura bimodal fina y con una relación de fases β/α que es en promedio 60/40.

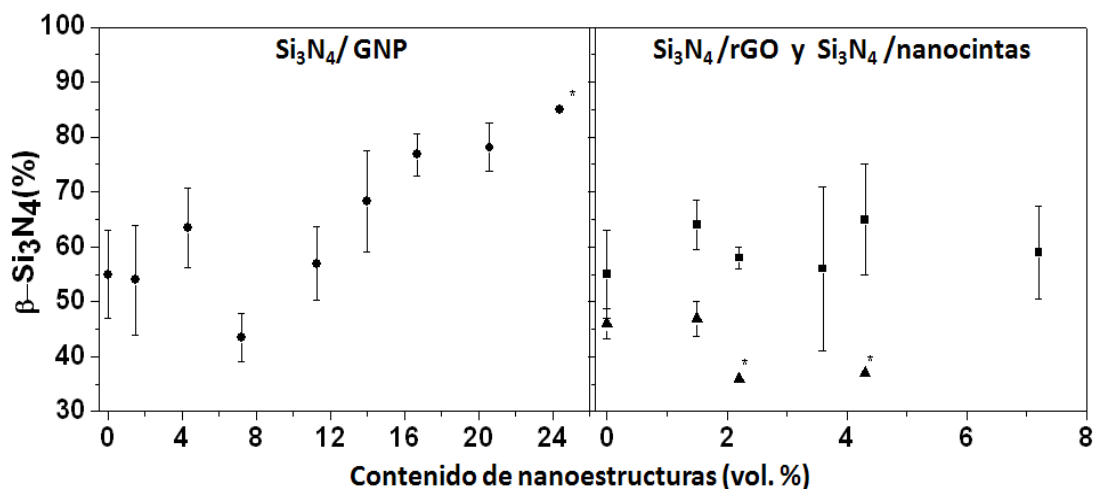


Figura 3.6 Representación del grado de transformación de fase del Si_3N_4 en los materiales compuestos con GNP (•), rGO (■) y nanocintas (▲). El símbolo (*) indica que solo se ha medido una muestra.

No obstante, si se representa el contenido de fase β - Si_3N_4 en función del contenido en volumen de GNPs se puede ver que en términos generales la transformación aumentaría para contenidos altos de nanoplaquetas (Fig 3.6). Este resultado se puede relacionar con lo que se ha discutido en la sección anterior sobre cómo se ven modificados los inicios de las etapas de reordenamiento de partículas y solución-precipitación a temperaturas cada vez menores conforme aumenta el contenido de nanoplaquetas. De acuerdo con esto, también se puede esperar un grado de transformación menor cuando se utilizan las nanoplaquetas de rGO y las nanocintas debido a su alto nivel de exfoliación y baja conductividad eléctrica. Para el rGO se mantiene un valor constante en torno a 60% y se puede destacar que las nanocintas reducen la proporción de transformación de fase del composite, comparado con los otros dos materiales.

3.3 Distribución y estado de nanoplaquetas y nanocintas en los composites

La observación de las micrografías electrónicas de barrido (FE-SEM, “field emission scanning electron microcopy”) de las superficies de fractura de los tres tipos de composites muestra claramente la existencia de orientación preferente de las nanoplaquetas de grafeno. En efecto, el plano *ab* del grafeno está prioritariamente dispuesto de forma perpendicular a la dirección de prensado del SPS, quedando expuesto en esta superficie de fractura el borde de las nanoplaquetas (Figs. 3.7 a,b, c y d). Este efecto es común en la fabricación de materiales compuestos con plaquetas cuyos procesos de densificación incluyen la aplicación de presiones uniaxiales [23-24]. En el caso de las nanocintas de grafeno (Fig. 3.7 e y f), al ser éstas largas y estrechas, su identificación es bastante más difícil, y además debido a su alta relación de esbeltez, la orientación podría ser menor, como se ejemplifica en el esquema de la figura 3.8 a.

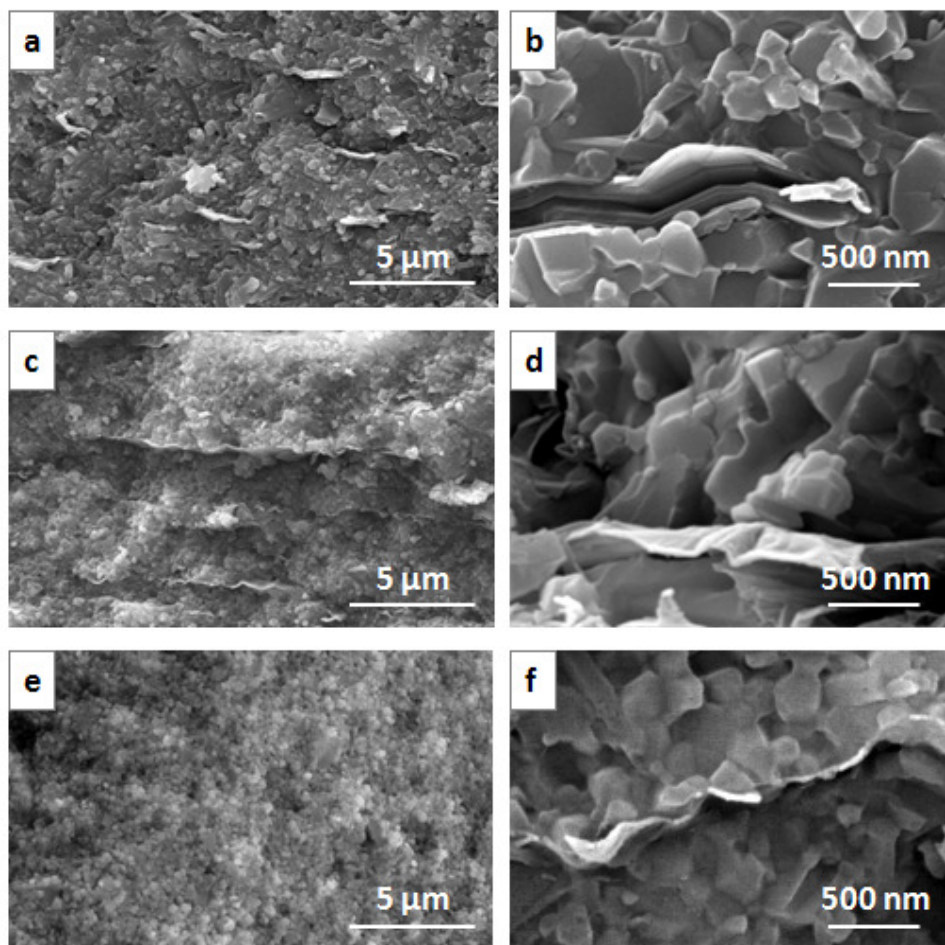


Figura 3.6 Micrografías FE-SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos con nanoplaquetas y nanocintas de grafeno, mostrando los bordes de las nanoestructuras de mayor tamaño y su alineación preferente (la vertical en las imágenes es coincidente con el eje de prensado). **a), b)** Si_3N_4 /4.3 vol. GNPs, **c),d)** Si_3N_4 /4.3 vol. rGO y **e), f)** Si_3N_4 /4.3 vol. nanocintas. Pueden apreciarse las diferencias en las dimensiones de los dos tipos de nanoplaquetas tanto en espesor como lateralmente. Las nanocintas solo son distinguibles a altos aumentos.

Las nanoplaquetas de óxido de grafeno, como se muestra en la figura 3.8 b, presentan micro-ondulación (~720 nm de pico a pico) probablemente por un moldeado de los granos que les rodean (tamaño medio en torno a 300 nm) durante el proceso de sinterización, aunque también ha sido reportado un incremento en la formación de pliegues en el grafeno debido al uso de la técnica de spark plasma [25]. Esto no se observa tan marcadamente en las GNPs porque al ser más cortas y gruesas presentarían mayor rigidez.

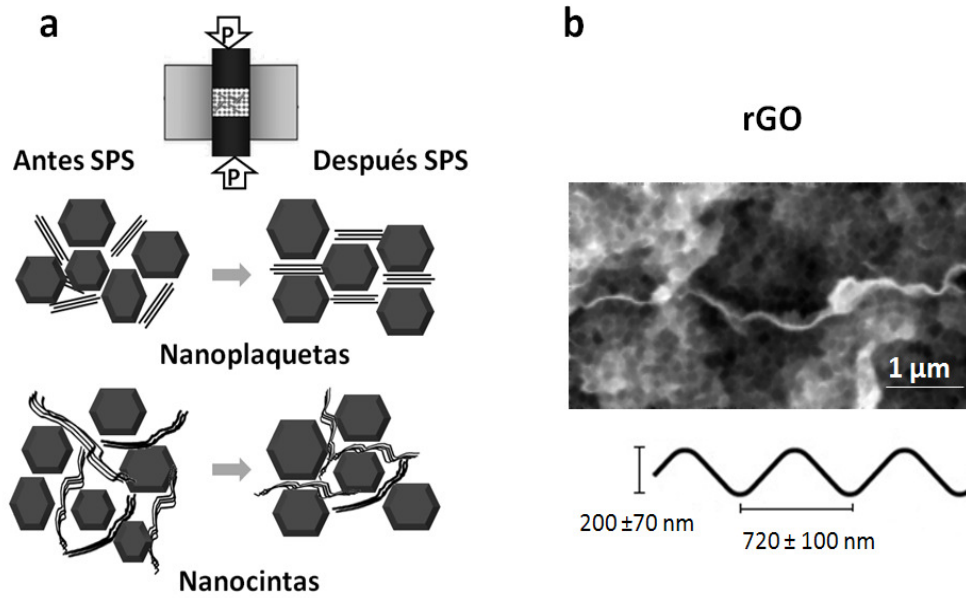


Figura 3.8 a) Efecto del prensado en nanoplaquetas y nanocintas. Las nanoplaquetas de grafeno prístino y óxido de grafeno presentan grandes superficies y mayor número de capas de grafeno haciéndolas menos “flexibles” durante la compactación de los polvos, por lo que se obtienen composites anisótropos. Las nanocintas, con alta relación de aspecto son más deformables entre los granos de Si_3N_4 y presentarían menor grado de orientación. **b)** Las nanoplaquetas de rGO adoptan además formas onduladas.

La anisotropía de los composites con nanoplaquetas de GNP y rGO, potenciada por el método de procesamiento, se retomará en los capítulos siguientes debido a su influencia en las propiedades (eléctricas, térmicas y mecánicas) de los materiales.

A pesar de la importancia, este resultado solo ha sido mencionado explícitamente para los presentes materiales [26-27], si bien Walker y su grupo también utilizaron sinterización por SPS con presiones uniaxiales de 35 MPa [18] y cabría esperar este efecto. En el caso de otros materiales también sinterizados por SPS, como por ejemplo, nanoplaquetas de grafeno en Al_2O_3 , solo se menciona este efecto en dos trabajos recientes [19,28], aunque en las imágenes de superficies de fractura de estos y otros composites también se evidencia la orientación [29-30].

En numerosos trabajos sobre el procesamiento de materiales cerámicos con nanotubos de carbono, sinterizados a alta temperatura, se ha visto que existe una controversia sobre la degradación que experimentan los nanotubos y que puede llevar a su destrucción, o al aumento de defectos. Inam y col. realizaron pruebas de sinterización

por SPS, a varios tiempos y temperaturas, con dos materiales compuestos, Al_2O_3 /MWCNTs y B_4C /MWCNTs [31], concluyendo que estos daños estructurales en los nanotubos se presentan a partir de 1600°C y a tiempos de estancia a la máxima temperatura superiores a 13 minutos.

Para determinar si ocurría un proceso semejante en las nanoplaquetas durante el programa de sinterización por SPS, se recurrió a la construcción de mapas mediante espectroscopia Raman, en las dos orientaciones significativas: la superficie paralela y la perpendicular a la dirección de prensado. Esta degradación solo podría estimarse sin equívoco en los composites con GNP ya que en los otros dos materiales (rGO y nanocintas) se parte de nanoestructuras con un alto grado de desorden en la red, que van mejorando la cristalinidad por el tratamiento térmico. No obstante, los mapas de intensidad de bandas Raman, también resultaron muy útiles para estudiar la homogeneidad del proceso de reducción del GO, así como para analizar la homogeneidad en la distribución de las nanoestructuras dentro de los composites.

En la figura 3.9 se presentan los espectros promedio de las áreas ($10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$) seleccionadas en la imagen óptica correspondientes al polvo de nanoplaquetas de grafeno en su estado original depositado en un placa de vidrio y a un composite con un contenido de 4.3 % en volumen de GNPs. Si analizamos la relación de intensidades I_D/I_G para tener una estimación del aumento de desorden por el proceso de SPS, vemos que este valor pasa de 0.15 para el polvo de GNPs a 0.27 después de la sinterización. Utilizando la ecuación 1.2 para determinar el tamaño de los dominios grafiticos vemos que estos se reducen de 128 nm a 71 nm, lo cual indica la posible formación de defectos por el proceso a alta temperatura, sin embargo, este aumento de I_D/I_G no resulta significativo considerando el valor $I_D/I_G = 2$ como el límite para tener carbono altamente desordenado [31]. La relación de intensidad entre las bandas 2D y G es la correspondiente a nanoplaquetas gruesas y se observa también un desplazamiento hacia mayores números de onda, pero este efecto puede resultar de una combinación de factores como el aumento del desorden, las tensiones generadas en el material y el posible dopaje de las nanoplaquetas [32].

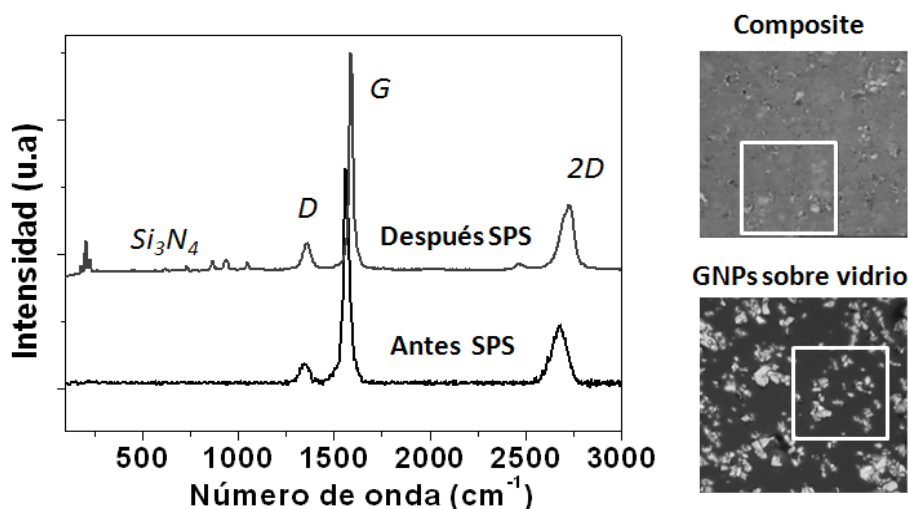


Figura 3.9 Espectros Raman promedio de las regiones seleccionadas en las imágenes adyacentes de nanoplaquetas de grafeno prístino (GNPs) depositadas sobre vidrio y de la superficie perpendicular al prensado de un composite con un contenido de 4.3 % en volumen de nanoplaquetas del mismo tipo. Los picos que se observan en el composite entre 100 y 1000 cm^{-1} corresponden a los modos activos de las fases $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Por otra parte, observando los mapas de la banda G y la relación de intensidades D/G de los composites con nanoplaquetas reducidas (Fig. 3.10 a) podemos ver zonas cristalinas homogéneamente distribuidas, pero también algunos sitios con mayor concentración de defectos, que se encuentran en su mayoría asociados a los bordes de las nanoplaquetas (Fig. 3.10 Superficie //). Esto es natural ya que los bordes actúan como zonas donde la continuidad de la red se pierde, (por lo cual también se observa un aumento de la relación I_D/I_G para los composites con GNPs [7]) pero en este caso la intensidad de la banda G en las zonas azules es bastante alta y va acompañada por el ensanchamiento de 2D que llevaría a concluir que son las áreas que se recuperaron de forma más tardía durante la reducción térmica.

La reducción, en el caso de las nanocintas también es bastante homogénea (Fig 3.9 10) y no se llega a apreciar la orientación de éstas como en el caso de las nanoplaquetas. Sin embargo las zonas azules están presentes casi en la misma cantidad que las áreas de color naranja lo cual podría estar producido por la alta contribución de bordes a la banda D y por que el tratamiento térmico pueda resultar más agresivo en este material perdiéndose más carbono.

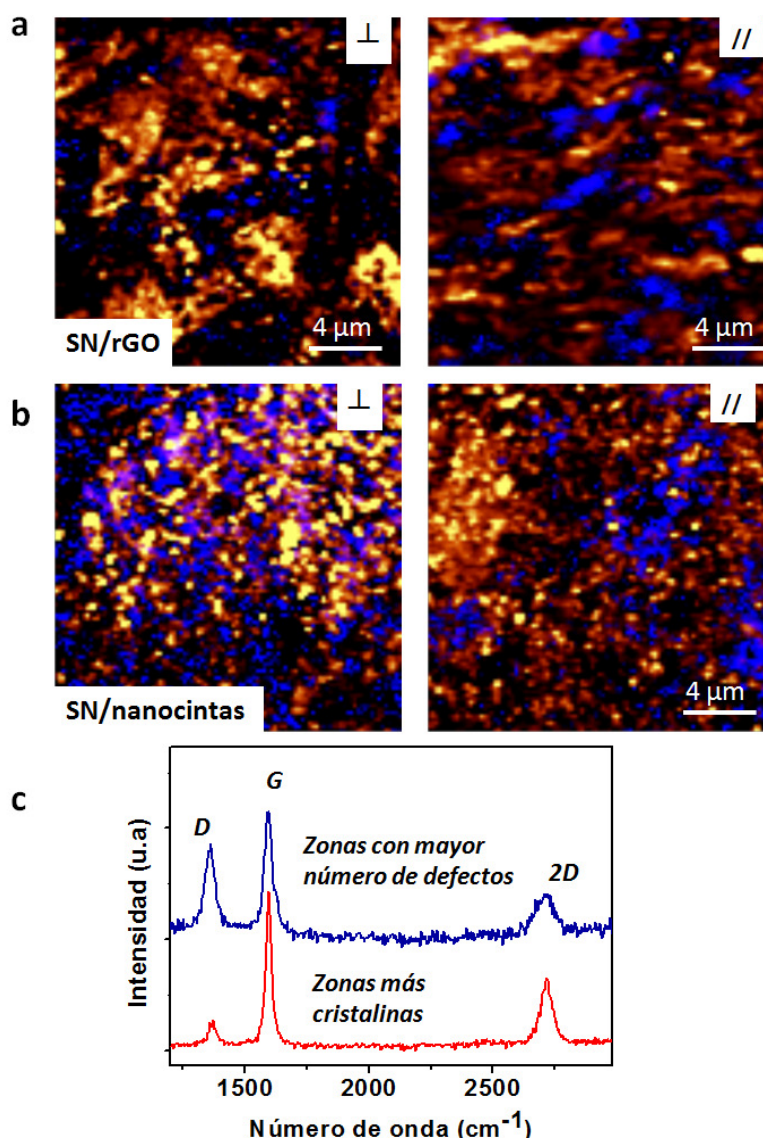


Figura 3.10 Mapas de intensidad, realizados mediante microscopía Raman confocal, de las banda G (naranja) y D/G (azul) para destacar las zonas con aumento de desorden. Las áreas seleccionadas corresponden a la superficie perpendicular (\perp) y paralela ($//$) a la dirección de prensado del SPS **a)** de un composite de Si_3N_4 con 4.3 % en volumen de nanoplaquetas de rGO y **b)** otro composite con el mismo contenido de nanocintas. En el gráfico **c)** se han incluido dos espectros, uno del tipo que se encontraría en las zonas más desordenadas, y el otro en las zonas con total recuperación de la cristalinidad de la red gráfica.

En las superficies de fractura mostradas en la figura 3.7 se observan claramente las diferencias en las dimensiones de las nanoestructuras pero es posible también tener material muy fino que no se resuelva mediante las imágenes de FE-SEM. De nuevo, la microscopía Raman resulta útil para discriminar el grafeno de pocas capas por medio del mapeo de la relación de intensidades de las bandas 2D y G.

En la figura 3.11 a) se puede ver como hay un contenido mayor de apilamientos con pocas capas de grafeno en el material con nanocintas. Esto es debido a su pequeño tamaño y a la efectiva apertura y exfoliación de los nanotubos, que hacen menos probable la formación de aglomerados. Le sigue el material con rGO, y por último el composite de GNP, para el cual la intensidad disminuye y se hace más ancha (Fig. 3.10 a y b).

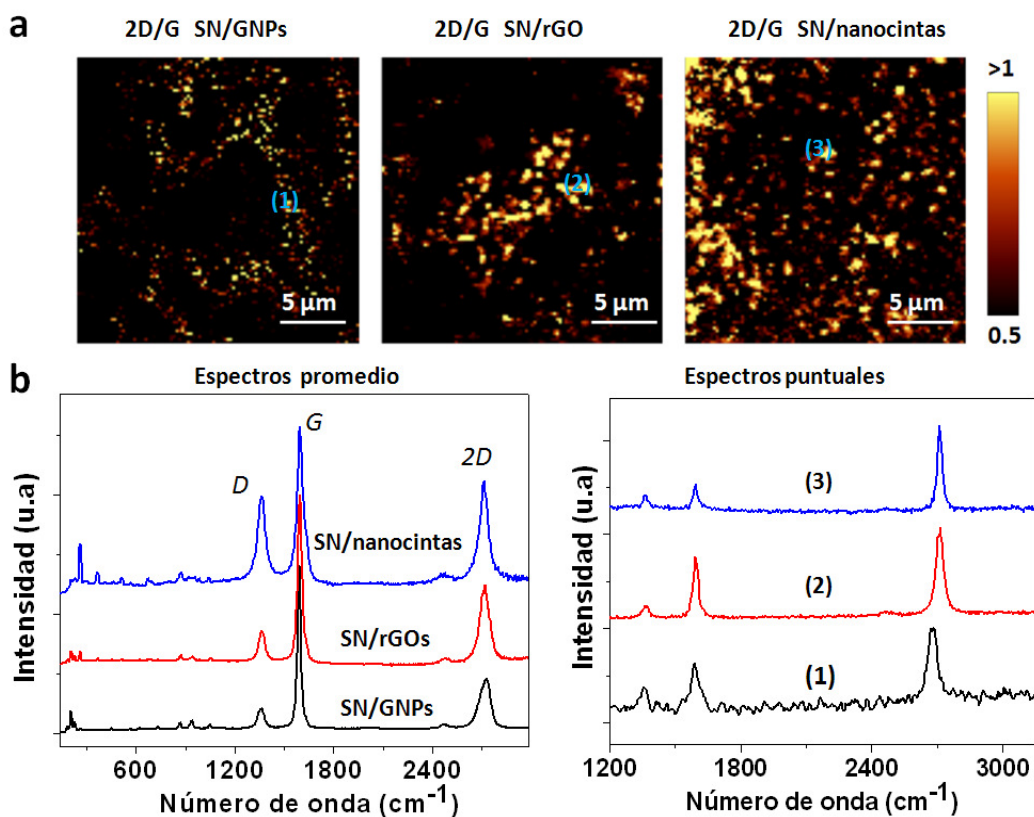


Figura 3.11 Distribución de nanoestructuras con pocas capas de grafeno en los composites **a)** Mapas de microscopía Raman contruïdos a partir de la relación de intensidad de las bandas 2D y G. Se han escogido zonas de las superficies perpendiculares al prensado de cada uno de los tipos de nanoestructuras para un contenido de 4.3 % en volumen y se ha ajustado la escala de color 2D/G entre 0.5 y >1. El composite con nanocintas es el que presenta mayor cantidad de nanoestructuras de pocas capas. **b)** Espectros promedio y espectros puntuales de cada una de las zonas. El espectro puntual del composite con GNPs presenta bastante ruido debido a la baja intensidad en ese sitio.

3.4 Tamaño de grano y fase intergranular

Volviendo a las imágenes de la figura 3.7 hay otro aspecto destacable, y es el tamaño de grano del Si_3N_4 en los tres tipos de composites. Para observar este efecto de forma más precisa, se ha realizado un ataque de las superficies pulidas de los materiales con un plasma de CF_4/O_2 , el cual produce un ataque preferencial de las zonas con fase vítrea del Si_3N_4 , lo que permite discernir claramente los granos y por tanto, cuantificar su tamaño y morfología. Hay que resaltar que estos dos parámetros son fundamentales en las propiedades de esta matriz, como es plenamente conocido, por ejemplo, en la tenacidad a la fractura [33], o en la conductividad térmica.

El material monolítico se caracteriza por una microestructura esencialmente bimodal (Fig. 3.12 a), donde se aprecian pequeños granos equiaxiales que corresponden a la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y otros más grandes y alargados que corresponden a la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ambos inferiores a 2 μm . Sin embargo, algunos granos de la fase β presentan crecimiento exagerado en una dirección, como el que puede verse en la figura 3.12 b). Este crecimiento está controlado por el proceso de solución – precipitación y, según Hoffmann y Petzow puede llevar al rápido aumento del tamaño de algunos granos cuando se parte de una distribución ancha de tamaños de partícula [34], aunque se ha propuesto recientemente, basado en la observación de microestructuras de Si_3N_4 sinterizado por SPS [35], que el rápido calentamiento produce un estado de supersaturación que origina la coalescencia de nanocristales que permiten el desarrollo de granos más elongados.

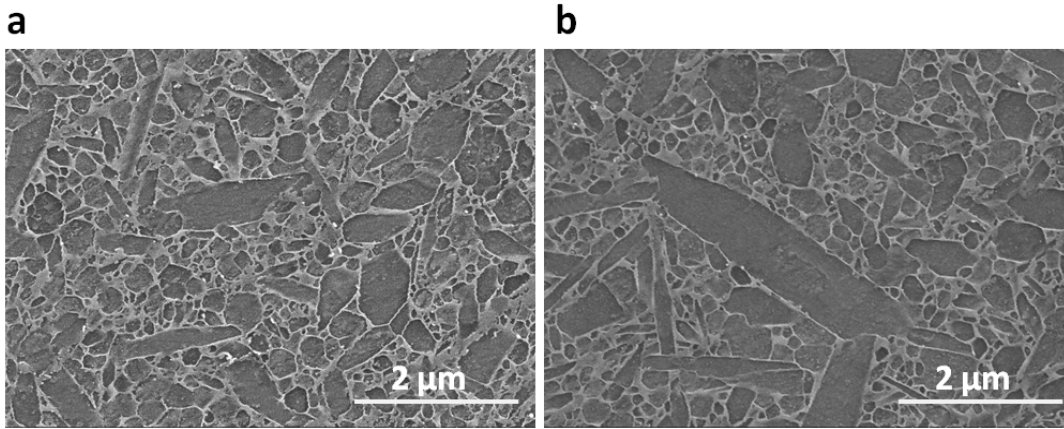


Figura 3.12 Micrografías de FE-SEM de la superficie del Si_3N_4 monolítico atacada con CF_4 , donde se observa **a)** la microestructura típica y **b)** un grano de la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ de tamaño muy superior al promedio.

El tamaño de grano no se ve afectado significativamente por las nanoplaquetas de grafeno prístino ya que el $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNPs}$ presenta dimensiones y forma de los granos similar a la del material monolítico, sin embargo, tanto las nanoplaquetas de óxido de grafeno como las nanocintas producen un patente refinamiento de la matriz (Fig. 3.13 a,b,c,d), también observado en otros materiales compuestos con nanoestructuras de carbono [36, 37]. La razón de este refinamiento se puede atribuir al alto grado de exfoliación, tanto de las rGOs como de las nanocintas, que colocadas en las fronteras entre granos de Si_3N_4 impedirían el transporte de materia y por tanto, el crecimiento de grano. Las GNPs, por el contrario al ser más pequeñas y, sobre todo, al estar menos exfoliadas permiten el contacto entre más cristales de Si_3N_4 y el consiguiente crecimiento de grano.

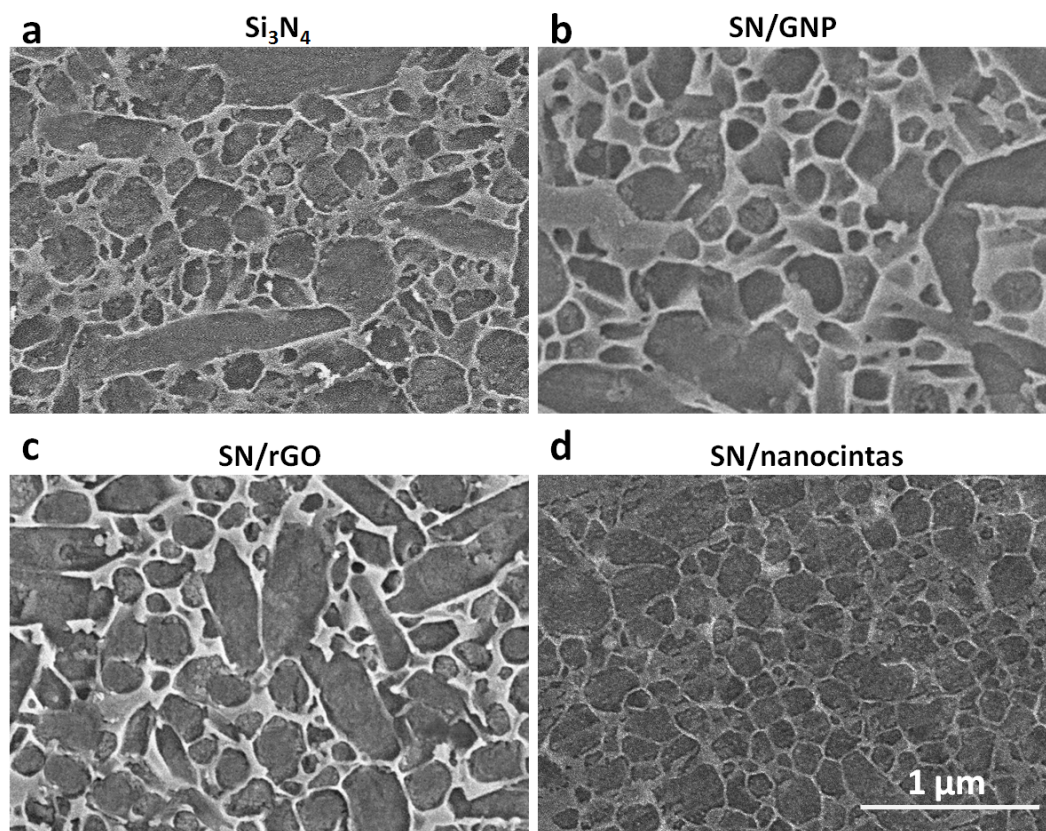


Figura 3.13 Imágenes adquiridas por FE-SEM de las distintas microestructuras (ataque con CF_4/O_2) tanto del material monolítico como de los tres tipos de composites fabricados. **a)** Si_3N_4 , **b)** SN/4.3 vol. GNPs, **c)** SN /4.3 vol. rGO y **d)** SN/ 4.3 vol. nanocintas. Se han colocado a una escala que permite comparar con el material con nanocintas de grafeno, el de menor tamaño de grano.

En la tabla 3.2 se recogen los valores de d_{50} y la relación de esbeltez para el material monolítico y materiales compuestos con un contenido de nanoestructuras de 4.3 % en volumen, como los que se pueden observar en la figura 3.13.

Tabla 3.2 Diámetro medio (d_{50}) de los granos y relación de esbeltez (aspect ratio, a.r) de los granos elongados para el Si_3N_4 y los materiales compuestos con un 4.3 vol% de nanoestructuras.

Material	$d_{50}(nm)$	a.r ₅₀	max a.r
Si_3N_4	325	1.9	8.4
SN/GNPs	334	1.9	6.7
SN/rGO	296	1.6	5.8
SN/ nanocintas	212	1.4	3.4

Las nanoestructuras se distribuyen por el borde de grano y no se han observado embebidas en ellos, como se ha reportado para algunos composites de Al_2O_3 [38]. El efecto de la exfoliación sobre el tamaño de grano puede observarse mediante imágenes de TEM donde se localizan las nanoestructuras más finas. En el caso de las GNPs, las plaquetas grandes no son deformadas por el prensado, incluso se observan aglomerados como el de la figura 3.14 a) formado por dos plaquetas, y las plaquetas más finas tienen tamaños laterales comparables a los granos (fig 3.14 b), pero las rGOs y nanocintas pueden llegar a revestir completamente al Si_3N_4 , como se muestra en las figs. 3.14 c y 3.14 d.

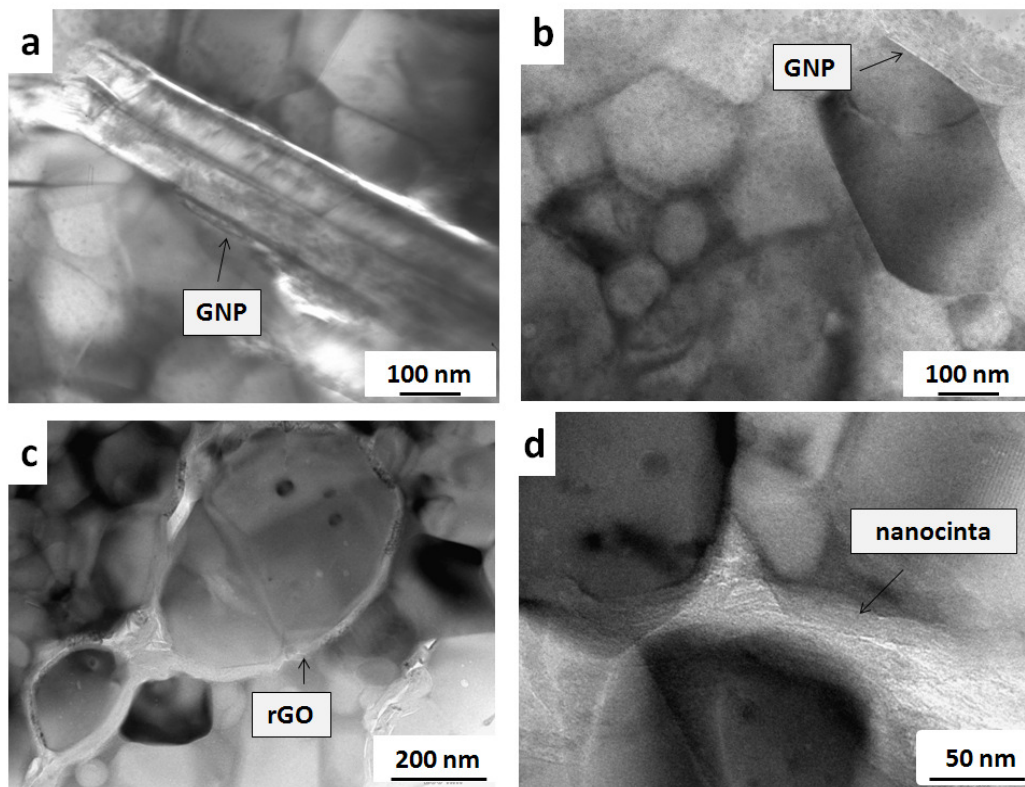


Figura 3.14 Micrografías de TEM de los tres tipos de materiales compuestos sinterizados. **a), b)** SN/20.6 vol.% GNPs, **c)** SN/ 4.3 vol.% rGO y **d)** SN/4.3 vol.% nanocintas. Las rGOs y nanocintas, con mayor grado de exfoliación pueden llegar a envolver los granos de Si_3N_4 .

Las características de la fase intergranular que se produce en los materiales cerámicos basados en Si_3N_4 están dominadas por la cantidad y composición de los aditivos empleados en la sinterización [39] y han sido reportadas en múltiples trabajos con ayuda de las técnicas de TEM y HRTEM. Liu y Nemat-Nasser, por ejemplo, [40] han

observado la formación de fases intergranulares amorfas y cristalinas en un material con aditivos de La_2O_3 , Y_2O_3 y SrO , argumentado que se da una distribución heterogénea de los componentes a lo largo de la fase líquida.

La fase intergranular formada a partir de aditivos con alto ratio en la relación $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ la constituye un vidrio oxinitruro (Al-O-N-Si-Y) que parece formar intercaras débiles, es decir con energía de fractura relativamente baja, lo que finalmente potencia una mejora en la tenacidad del material [41].

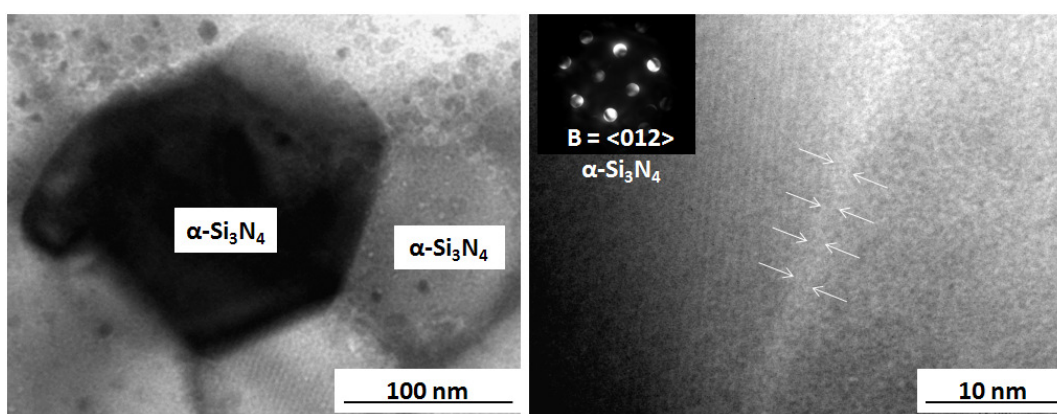


Figura 3.15 Imágenes de TEM y HRTEM de dos granos de Si_3N_4 y de la fase formada por los aditivos de sinterización que se encuentra entre ambos. NBDP de uno de los granos $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

La figura 3.15 muestra micrografías de TEM de uno de los materiales compuestos con GNPs, en las que la fase intergranular, entre dos granos de Si_3N_4 , muestra un espesor de cerca de 2 nm, que se ha descrito como un espesor de equilibrio en estos materiales [39]. Sin embargo, si nos fijamos en la intercara entre un cristal de Si_3N_4 y una nanoplaqueta, se ve como este espesor aumenta hasta aproximadamente 4 nm (Fig. 3.16). Clarke indicó que existe un espesor de equilibrio de la fase intergranular, producido por la acción de fuerzas de Van der Waals y repulsión electrostática, que entre dos granos (similares en composición) se encuentra entre 1-2nm [42] y que varía para fases con composiciones diferentes.

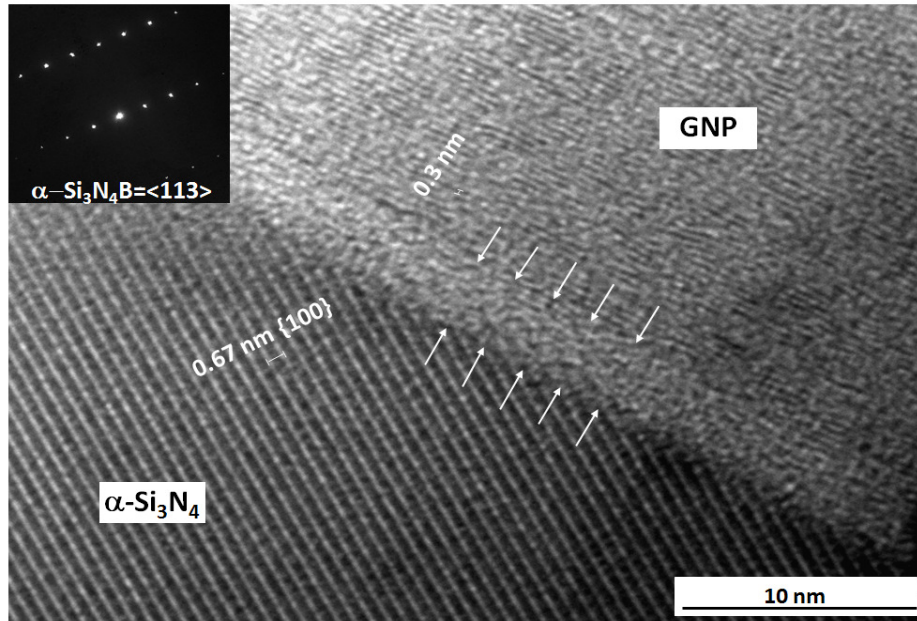


Figura 3.16 Intercara de un grano de Si_3N_4 y de una nanoplaqueta de grafeno en un composite con 20.6 vol % de GNP, vista mediante HRTEM. Se aprecia el espesor de la fase en borde de grano. En la esquina superior izquierda se ha incluido el SADP del grano de Si_3N_4 .

En los composites con rGO, se observan espesores de fase amorfa, entre las nanoplaquetas y los granos de Si_3N_4 , mucho más finos que en los compuestos con GNPs. (Fig. 3.17).

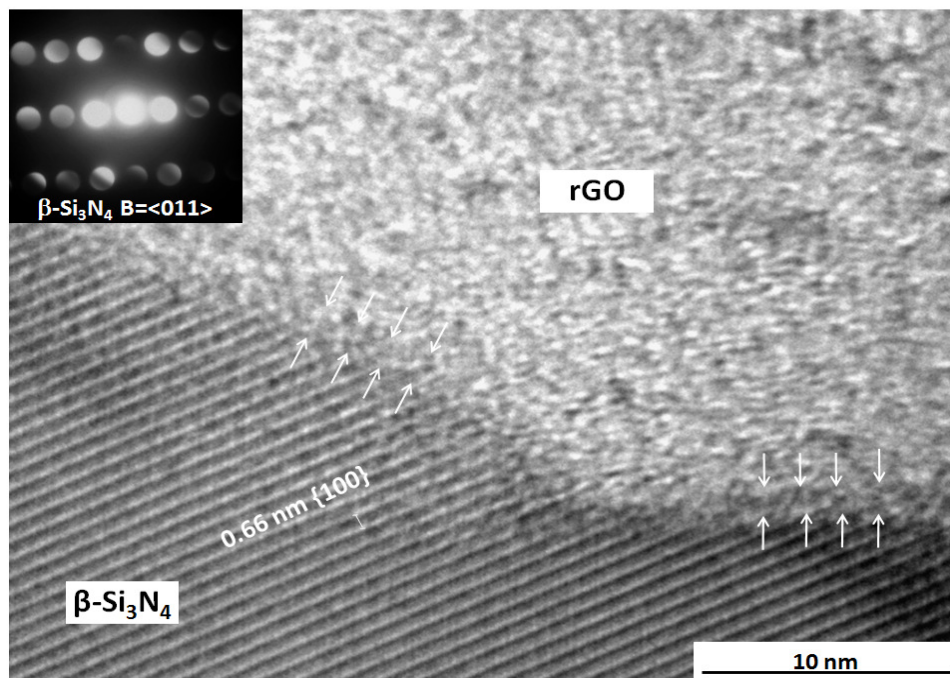


Figura 3.17 Imagen de HRTEM de la fase intergranular entre una nanoplaqueta de óxido de grafeno reducido y un grano de β - Si_3N_4 con el NBDP correspondiente.

En todos los composites se han observado puntos triples, en los que se concentra la fase vítrea, lo que permite realizar análisis elementales por EDS. Aparte de los elementos esperables (Si, O, N, Y) no se han encontrado otras impurezas, salvo azufre y el fósforo en muy baja intensidad, en aquellos composites con rGO y nanocintas, que provendrían de la preparación (Fig. 3.18). Estas impurezas, así como el carbono disponible en las nanoplaquetas probablemente afecten a la capacidad de mojado de los cristales por este líquido. No se puede descartar por ello, que existan diferencias en este aspecto entre los composites con nanoestructuras de grafeno prístino y con rGO; de hecho, generalmente se observan puntos triples de mayor tamaño en estos últimos. Sin embargo, esta aseveración requeriría un estudio con validez estadística, basado en múltiples observaciones.

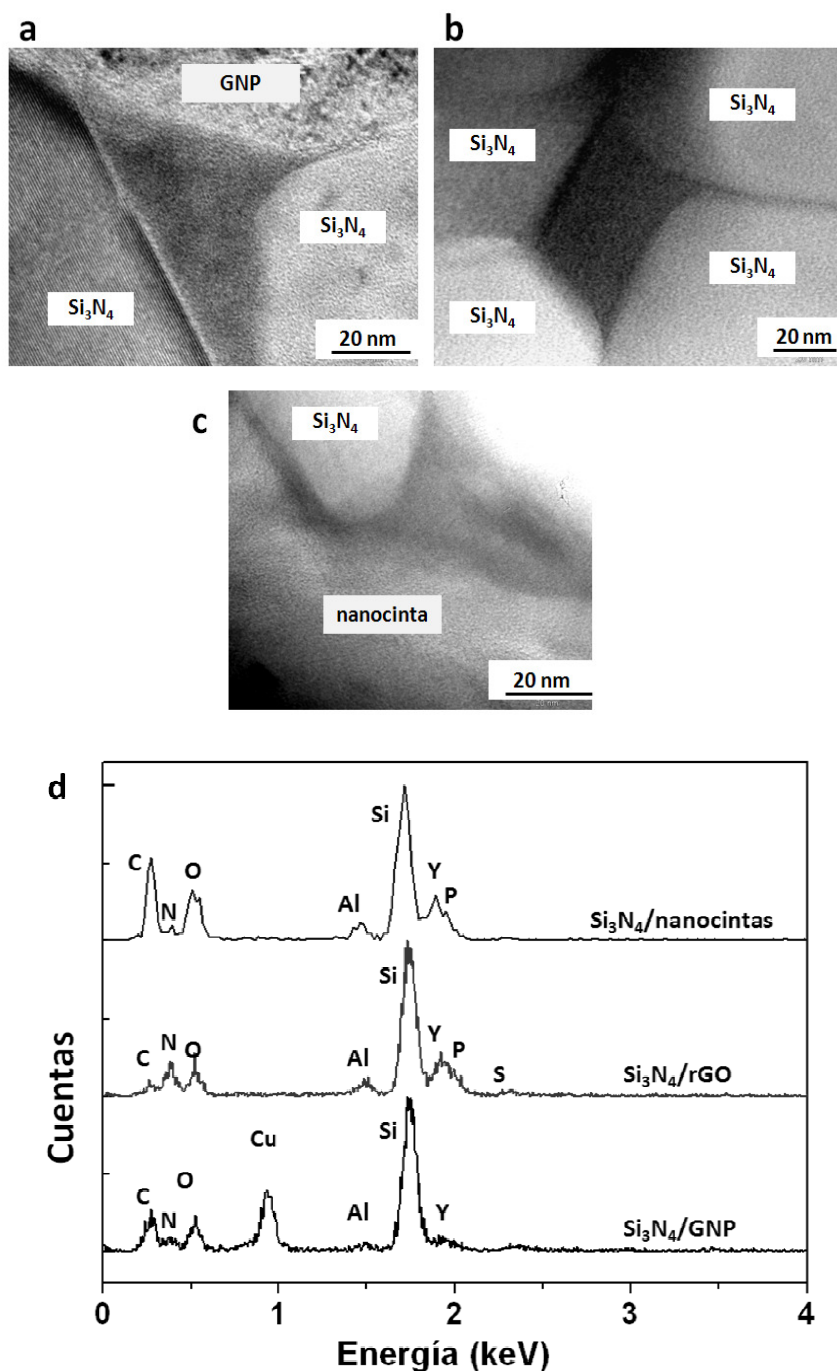


Figura 3.18 Fase intergranular en puntos triples de **a)** Si_3N_4 / 20.6 vol. % GNP, **b)** Si_3N_4 /4.3 vol. % rGO y **c)** Si_3N_4 /4.3 vol. % nanocintas. **d)** Ejemplo de EDS realizados en puntos triples de la fase intergranular en cada uno de los materiales estudiados. El Cu presente en el espectro de Si_3N_4 /GNP proviene del soporte de la muestra.

En los materiales descritos anteriormente no se encontraron regiones que presentaran cristalización en la fase intergranular, sin embargo si se detectó una posible

zona de reacción en las intercaras entre el Si_3N_4 y las nanocintas. Un ejemplo de esto se recoge en la figura 3.19.

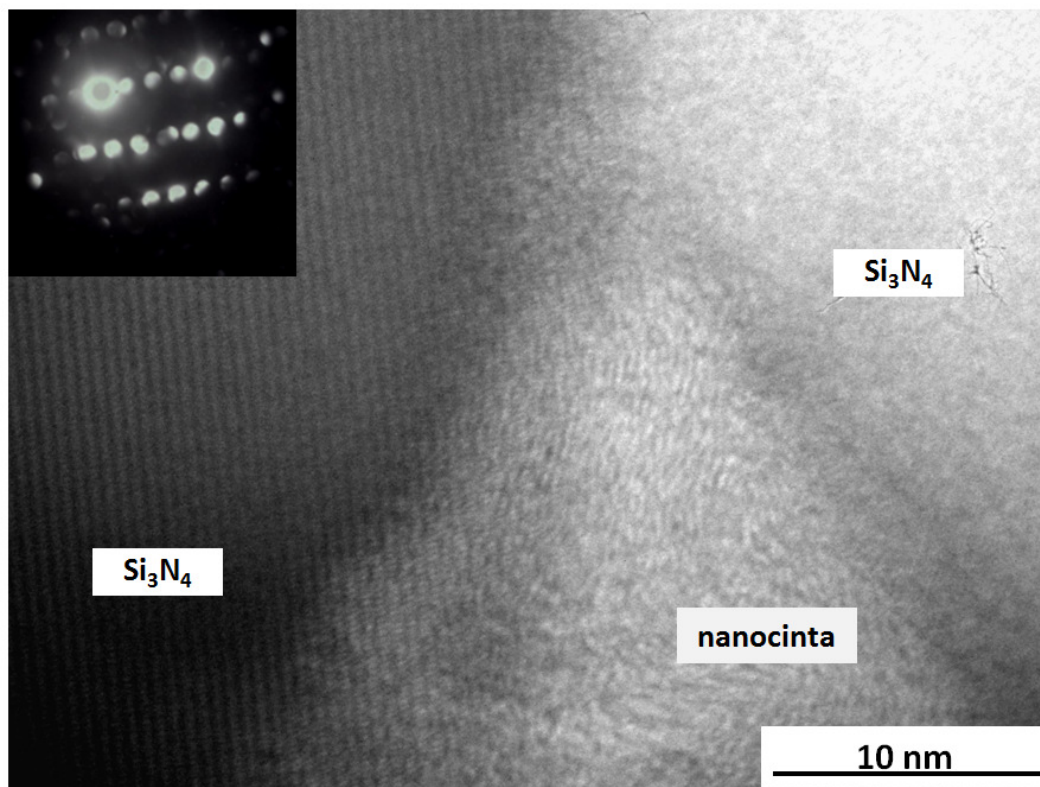


Figura 3.19 No ha sido posible distinguir una fase amorfa en la intercara entre este grano de Si_3N_4 y la nanocinta de óxido de grafeno reducido. Imagen de HRTEM de un composite con Si_3N_4 /4.3 nanocintas. NBDP del grano de Si_3N_4

La fase intergranular y el efecto de la sinterización en las nanoestructuras de óxido de grafeno también se estudió observando una zona que incluía parte de un grano de Si_3N_4 , una nanoplaqueta de rGO y la fase intergranular entre ambas, con un microscopio de HRTEM con corrector de aberraciones. En la figura 3.20 se muestra una imagen de dicha zona y se ha identificado cada área de la imagen (A, B y C) por su correspondiente transformada de Fourier (FFT, “fast Fourier transform”).

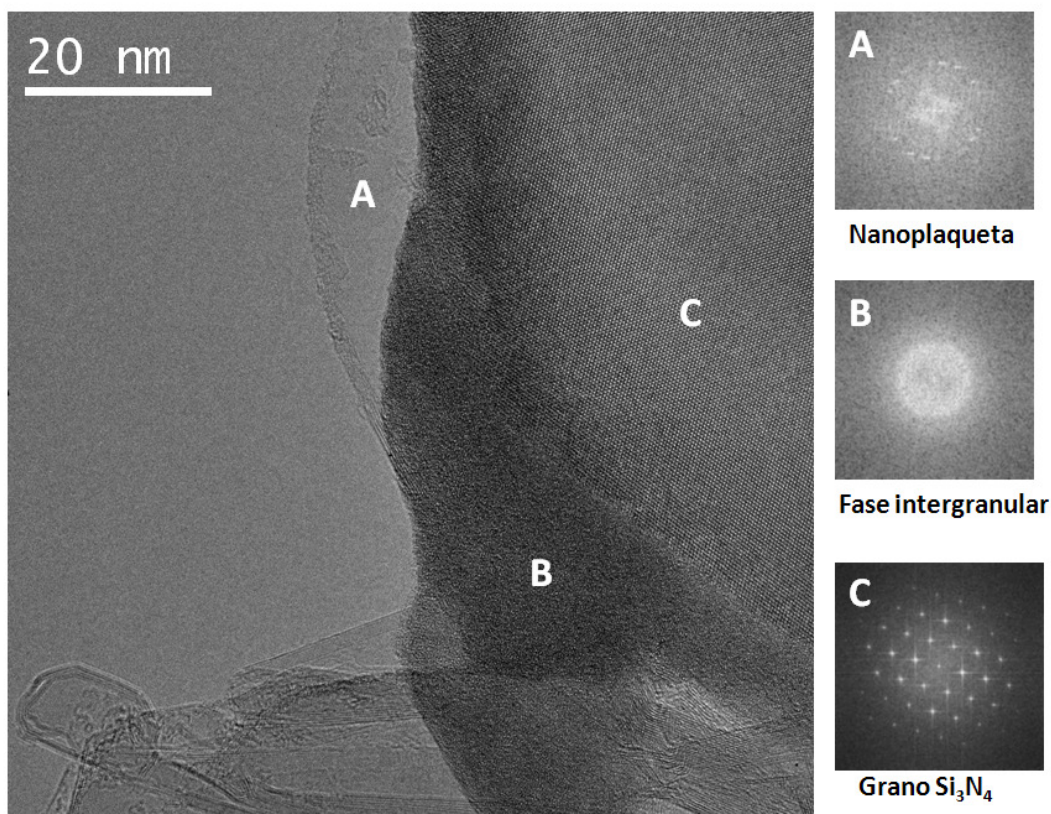


Figura 3.20 Imagen de HRTEM de un material de Si_3N_4 con 7.2 vol. % de rGO que muestra una nanoplaqueta de rGO con vista del plano ab (A), la fase intergranular amorfa (B) y un grano de Si_3N_4 (C).

La nanoplaqueta de rGO está constituida por cuatro capas de grafeno reducido, como se puede ver por la observación en detalle del canto y por el patrón obtenido de FFT, donde se distingue el patrón hexagonal para 4 planos apilados, rotados en torno al eje c , que es producto de la exfoliación y “re-apilamiento” de las capas durante el mezclado con los polvos cerámicos y la sinterización. Dos de los planos se encuentran casi en la misma posición mientras los otros presentan rotaciones de 15° y 17° (Fig. 3.21 b y c). También se distinguen defectos en la nanoplaqueta como las regiones marcadas con un óvalo en la figura 3.21 a) que estarían en consonancia con la intensidad de la banda D en los espectros Raman de este tipo de composites.

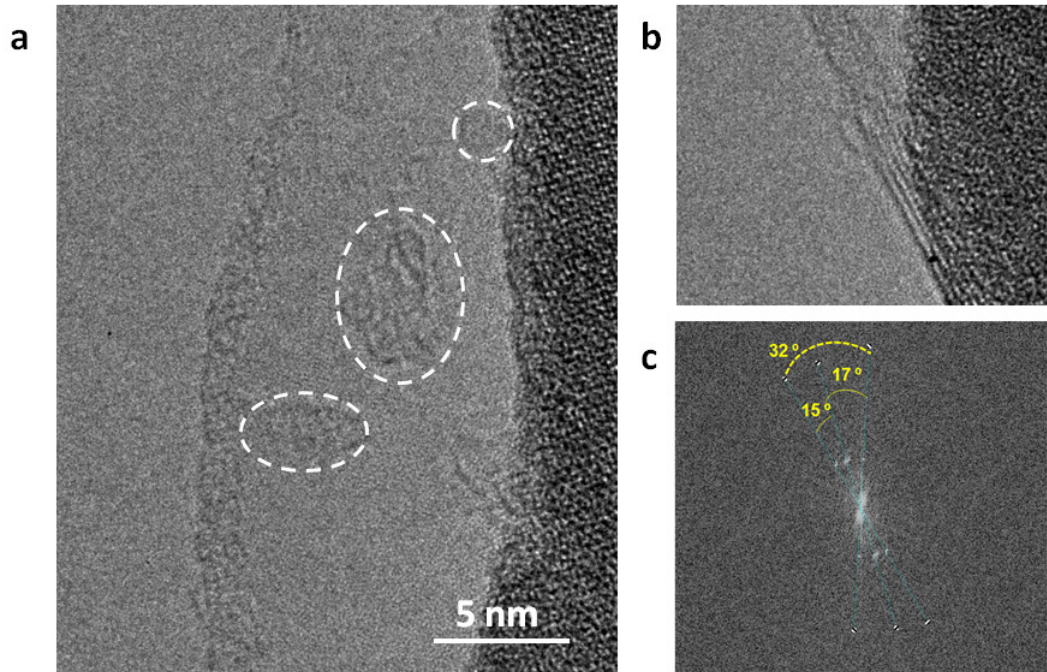


Figura 3.21 Ampliación de **a)** la zona A (en la figura 3.20) que muestra defectos en la nanoplaqueta, y **b)** el canto, donde se pueden distinguir cuatro planos. **c)** FFT de la zona A que muestra en patrón hexagonal de estos cuatro planos rotados en torno al eje c de la plaqueta.

En parte inferior izquierda de la imagen de HRTEM de la figura 3.20 también se llega a distinguir otra nanoplaqueta cuyos pliegues y bordes muestran entre 6 y 10 capas de grafeno. Esta zona se ha ampliado en la figura 3.22.

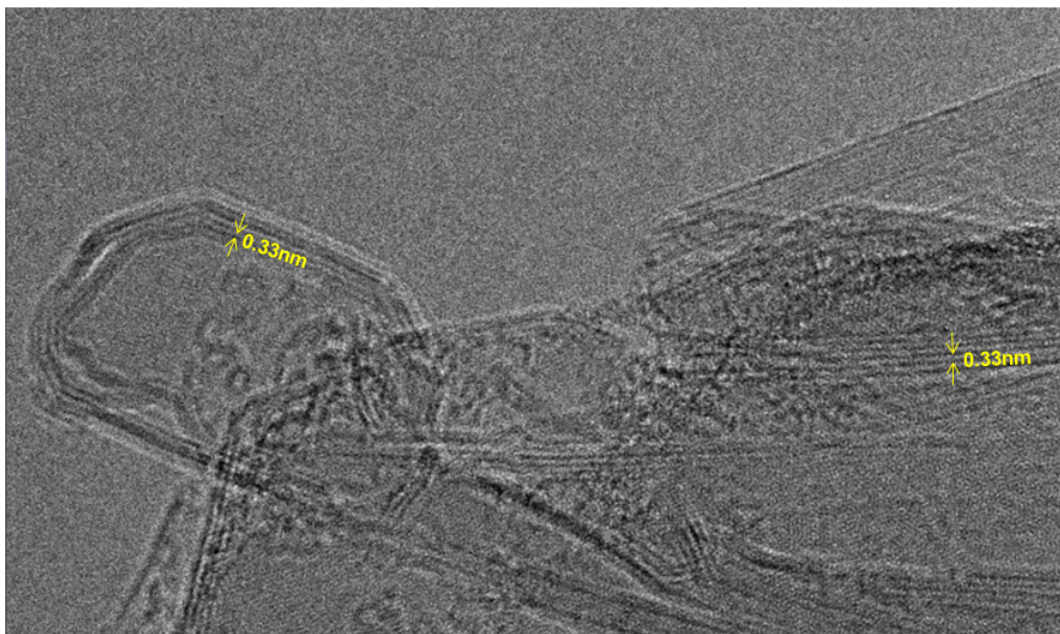


Figura 3.22 Pliegues y bordes de otra plaqueta cercana a la zona de estudio donde se observa muy bien apilamientos inferiores a 10 capas de grafeno.

Finalmente, mediante la realización de mapas por EELS de la distribución elemental del Si, N, C y O en la zona de la plaqueta y fase intergranular, que se muestran en la figura 3.23, no se detectó presencia de oxígeno en el área de la plaqueta, lo cual coincide con los resultados anteriores en que la reducción a 1625 °C durante la sinterización es efectiva; más bien este elemento se encuentra en la fase intergranular formada por los aditivos Al_2O_3 e Y_2O_3 .

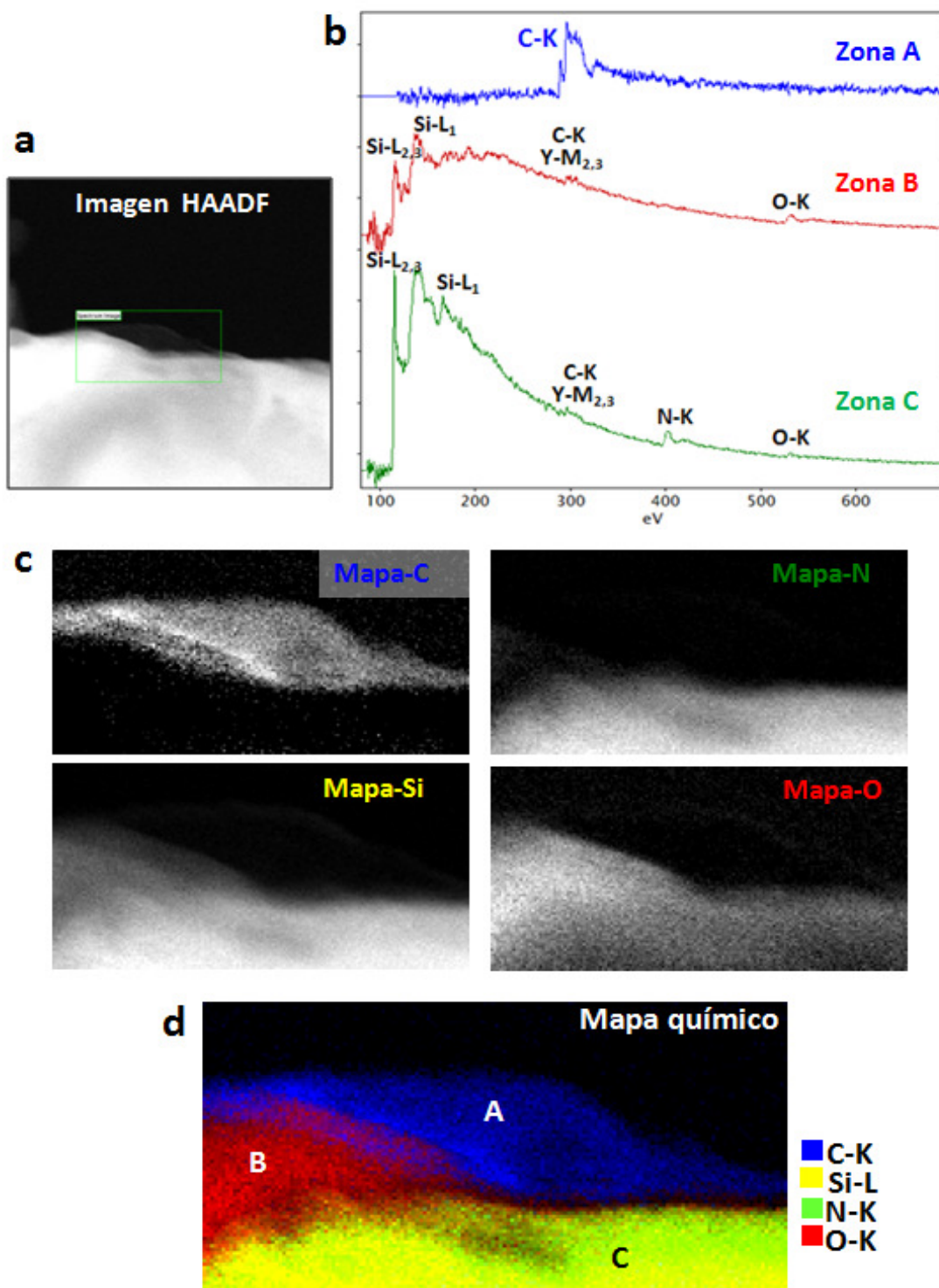


Figura 3.23 **a)** Imagen HAADF de la zona de estudio que se muestra la figura 3.20 y área seleccionada de donde se obtuvieron los mapas. **b)** Espectro de EELS de cada zona: la plaqueta (A), la fase intergranular (B) y el grano de Si_3N_4 (C). **c)** Mapas que muestran la distribución del C, Si, N y O en el área seleccionada, contruídos a partir de las bandas que aparecen en el espectro. **d)** Superposición de las imágenes anteriores que permite identificar la composición de cada zona.

Referencias del Capítulo 3

- [1] G. Petzow, M. Herrmann. *Silicon nitride ceramics*. Struct Bond (2002) 102, 47-167.
- [2] M. Belmonte, J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi. *Spark plasma sintering: a powerful tool to develop new silicon nitride- based materials*. J Eur Ceram Soc (2010) 30, 2937-2946.
- [3] P. Miranzo, J. González-Julián, M.I. Osendi, M. Belmonte. *Enhanced particle rearrangement during liquid phase spark plasma sintering of silicon nitride- based ceramics*. Ceram Int (2011) 37, 159-166.
- [4] A. M. Locci, A. Cincotti, S. Todde, R. Orrù, G. Cao. *A methodology to investigate the intrinsic effect of the pulsed electric current during the spark plasma sintering of electrically conductive powders*. Sci Technol Adv Mater (2010) 11, 045005.
- [5] S. Hun Huh. *Thermal reduction of graphene oxide*. En Physics and applications of graphene-Experiments. INTECH (2011)
- [6] N. Wada, S. A. Solin, J. Wong, S. Prochazka. *Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β and amorphous Si_3N_4* . J Noncryst Sol (1981) 43, 7-15.
- [7] C. Ramírez, M. I. Osendi. *Characterization of graphene nanoplatelets- Si_3N_4 composites by Raman spectroscopy*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 471-477.
- [8] T. Rouxel, B. Piriou. *Free silicon and crystallization in silicon nitride based ceramics and oxynitride glasses*. J Appl Phys (1996) 79, 9074 – 9079.
- [9] N. Muraki, G. Katagiri, V. Sergo, G. Pezzotti, T. Nishida. *Mapping of residual stresses around an indentation in β - Si_3N_4 using Raman spectroscopy*. J Mater Sci (1997) 32, 5419-5423.
- [10] C. Greskovich, S. Prochazka. *Stability of Si_3N_4 and liquid phase(s) during sintering*. J Am Ceram Soc (1981) 64, C96-C97
- [11] F. F Lange. *Volatilization associated with the sintering of polyphase Si_3N_4 materials*. J Am Ceram Soc (1982) 65, C120-C121.
- [12] L. Moro, A. Paul, D. C. Lorents. R. Malhotra, R. S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, S. Subramoney. *Silicon carbide formation by annealing C_{60} films on silicon*. J Appl Phys (1997) 81, 6141-6146.
- [13] P. Sajgalik, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvidos, J. Dusza, P Warbichler, F. Hofer, r. Riedel, E. Lecomte, M. J. Hoffmann. *$\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nano/micro-composite – processing, RT and HT mechanical properties*. J Eur Ceram Soc (2000) 20, 453-462.
- [14] G. Qiao, Z. Jin. *Microstructural design: Si/SiC composites derived from wood*. Springer series in materials science (2004) 66, 27-36.
- [15] K. Watari, M. Kawamoto, K. Ishizaki. *Carbon behavior in sintered silicon nitride grain boundaries*. Mater Sci Eng (1989) 109, 89-95.

- [16] D. Richerson. *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*. (2006) CRC Press.
- [17] M. Belmonte, A. de Pablos, M. I. Osendi, P. Miranzo. *Effects of seeding and amounts of Y_2O_3 : Al_2O_3 additives on grain growth in Si_3N_4* . Mater Sci Eng (2008) 475, 185-189.
- [18] L.S. Walker, V. R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E. Corral. *Toughening in grapheme ceramic composites*. ACS Nano (2011) 5, 3182-3190.
- [19] A. Centeno, V. G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C. F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza. *Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 3201-3210.
- [20] Y. Fan, W. Jiang, A. Kawasaki. *Highly conductive few-large graphene/ Al_2O_3 nanocomposites with tunable charge carrier type*. Adv Funct Mater (2012) 22, 3882-3889.
- [21] C.P. Gazzara, D.R. Messier. *Determination of Phase Content of Si_3N_4 by X-ray Diffraction Analysis*. Am.Ceram. Soc. Bull. 1977; 56: 777.
- [22] L. Kvetková, A Duszová, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Kun, C. Balazsi. *Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si_3N_4 composites*. Scripta Materialia (2012) 66, 793-796.
- [23] M Poorteman, P. Descamps, F, Cambier, A. Poulet, J. C. Descamps. *Anisotropic properties in hot pressed silicon nitride silicon carbide platelet reinforced composites*. J Eur Ceram Soc (1999) 19, 2375-2379.
- [24] M. Belmonte, J. S. Moya, P. Miranzo, D. Nguyen, J. Dubois, G. Fantozzi. *Fracture behavior of Al_2O_3/SiC platelet composites*. J Mater Res (1996) 11, 2528-2535.
- [25] B. Cao, G. Yu, C. Pan. *The ripple's enhancement in graphene sheets by spark plasma sintering*. AIP Advances (2011) 1, 0321701-6.
- [26] C. Ramírez, L. Garzón, P. Miranzo, M.I. Osendi, C. Ocal. *Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelet/ silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy*. CARBON (2011) 49, 3873-3880.
- [27] C. Ramírez, S. M Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, F. M. Figueiredo, M. Terrones, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo. *Synthesis of conducting graphene/ Si_3N_4 composites by spark plasma sintering*. CARBON (2013) 57, 425-432.
- [28] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy, M. Reece. *Graphene reinforced alumina nano-composite*. Carbon (2013) 64, 359-369.
- [29] Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang. *Preparation and electrical properties of graphene nanosheet / Al_2O_3 composites*. Carbon (2010) 48, 1743-1749.
- [30] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. Singh, A. Kalkan, S. P. Harimkar. *Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites*. Ceram Inter (2013) 39, 6637-6646.

- [31] F. Inam, H. Yan, M. J. Reece, T. Peijis. *Structural and chemical stability of multiwall carbon nanotubes in sintered ceramic nanocomposites*. Adv Appl Ceram (2010) 109, 240-245.
- [32] A. Ferrari. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Commun (2007) 143, 47-57
- [33] P. F. Becher, E. Y. Sun, K. P. Plucknett, K. B. Alexander, C. H. Hsueh, H. T. Lin, S. B. Waters, C. G. Westmoreland. *Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, effects of grain shape and size*. J Am Ceram Soc (1998) 81, 2821-2830.
- [34] M. J. Hoffmann, G. Petzow. *Tailored microstructures of silicon nitride ceramics*. Pure Appl Chem (1994) 66, 1807-1814.
- [35] J. Hu, Z. Shen. *Ordered coalescence of nanocrystallites contributing to the rapid anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics*. Scripta Materialia (2013) 69, 270-273.
- [36] G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, A. K. Mukherjee. *Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites*. Nature Mater (2003) 2, 38-42.
- [37] A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal. *Graphene nanoplatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering*. Material Science and Engineering A (2013) 582, 338-346.
- [38] J. Liu, H. Yan, K. Jiang. *Mechanical properties of graphene platelet reinforced alumina ceramic composites*. Ceram Inter (2013) 39, 6215-6221.
- [39] S. Hampshire. *Silicon nitride ceramics- review of structure, processing and properties*. Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering (2007) 24, 43-50.
- [40] M. Liu, S. Nemat-Nasser. *The microstructure and boundary phases of in-situ reinforced silicon nitride*. Mater Sci Eng A (1998) 254, 242-252.
- [41] S. Hampshire, M. J. Pomeroy. *Silicon nitride grain boundary oxynitride glass interfaces: deductions from glass bulk properties*. Int J Appl ceram Technol (2013) 10, 747-755.
- [42] D. R. Clarke. *On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials*. J Am Ceram Soc (1987) 70, 15-22.

CAPITULO 4

Conductividad térmica y eléctrica

Las nanoestructuras de carbono poseen altos valores de conductividad térmica y eléctrica en la dirección del plano de grafeno, razón por la cual, al encontrarse orientadas debido al proceso de sinterización, el efecto de estas propiedades en los materiales compuestos, en las direcciones perpendicular y paralela al eje de prensado, es de gran importancia.

El Si_3N_4 presenta un amplio rango de conductividad térmica que depende entre otros factores de los aditivos utilizados para su densificación y de su microestructura. En el caso de materiales con Al_2O_3 como aditivo los valores son más bien bajos y la idea de obtener un aumento en la conductividad térmica mediante materiales compuestos con nanoplaquetas de grafeno no había sido explorada.

Por otra parte, los trabajos con materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$ han mostrado que a bajos contenidos de nanotubos se establece una red conectada de nanoestructuras que modifica el carácter aislante del material monolítico. El uso de nanoplaquetas y nanocintas con distintas dimensiones, amplía las formas de establecer esta red

conductora, teniendo gran influencia sobre la misma el grado de exfoliación y cristalinidad de las nanoestructuras.

4.1 Conductividad térmica del Si_3N_4

El Si_3N_4 ocupa un lugar intermedio en lo que respecta a la conductividad térmica (K) de cerámicas estructurales. En los extremos podemos encontrar, por ejemplo, SiC fabricado por CVD con $>250 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1] ó AlN con $>150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [2] y, por otro lado, YSZ que presenta un valor de $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [3]. Aunque teóricamente se ha determinado una alta conductividad térmica intrínseca de monocristales de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (similar al valor obtenido para SiC), ésta típicamente se encuentra en el intervalo $20\text{-}100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1,2].

Las ideales propiedades térmicas del Si_3N_4 se ven así reducidas por procesos de dispersión de fonones provocados por diversidad de defectos, como son las dislocaciones, la existencia de bordes de grano, y la presencia de vacantes o bien oxígeno en la red cristalina [4]. Debido a que la fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ puede alojar una mayor cantidad de oxígeno que la fase β [5], ésta última siempre tiene una mayor conductividad térmica; por tanto, en el material denso hay tres factores primordiales que afectan a la conductividad térmica, y son: la proporción de fases α/β , la cantidad y el tipo de aditivos de sinterización y el tamaño y orientación de los granos. Todo ello por tanto explica que se obtenga un rango de valores de conductividad térmica tan amplio.

El control de cada uno de estos factores ha permitido aumentar la conductividad térmica, en el mejor de los casos, hasta un valor de $177 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ obtenido por Zhou y colaboradores en 2011 [6]. Estos autores fabricaron polvos de Si_3N_4 con bajo contenido de oxígeno, escogieron una combinación de aditivos del sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, y densificaron los polvos mediante GPS, dejando enfriar el material lentamente para favorecer la cristalización de la fase amorfa en borde de grano.

Se conocen pocos trabajos en los que se haya intentado mejorar la conductividad térmica del Si_3N_4 mediante la fabricación de un composite, debido a la posible introducción de resistencias térmicas interfaciales. Se puede mencionar el intento de Bhatt y colaboradores para Si_3N_4 sinterizado por reacción, reforzado con 24 % en volumen de fibras de SiC [7] con las que obtuvo una K de $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, pero este grupo no

menciona la conductividad del material monolítico. Y además recientemente, se fabricaron composites de Si_3N_4 con nanotubos de carbono en los que se observó solo un ligero incremento de la conductividad térmica [8], lo que se ha atribuido a las resistencias de contacto matriz/nanotubo y nanotubo/nanotubo.

El grafeno (al igual que los CNTs de pared simple o múltiple) exhibe una alta conductividad térmica a temperatura ambiente ($3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]), que es en promedio unas 20 veces mayor que la conductividad térmica intrínseca del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Por esta razón, y porque, como ya hemos visto en el capítulo 3, la técnica de SPS introduce orientación de las nanoplaquetas de grafeno en el composite, resulta interesante investigar su influencia sobre la conductividad térmica del Si_3N_4 . Sobre este tema existen muy pocos resultados en la literatura. Se puede destacar el trabajo de Miranzo y colaboradores sobre materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$, sinterizados por SPS, cuya parte correspondiente al efecto de las nanoplaquetas de grafeno se ha desarrollado en esta tesis [10] y además otro trabajo de reciente publicación sobre Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno sinterizado por HP a $1750^\circ\text{C}/60 \text{ min}$ [11] cuyos resultados se comentarán más adelante.

4.2 Conductividad térmica del Si_3N_4 monolítico fabricado por SPS

Para obtener la conductividad térmica de los materiales estudiados en esta memoria, en particular el Si_3N_4 monolítico y los materiales compuestos con nanoplaquetas de grafeno (GNP y rGO) sinterizados por técnica de SPS, se ha medido primero la difusividad térmica (α) por el método de pulso láser. Como ya se ha mencionado previamente, estos materiales poseen cierto grado de orientación, por lo que se midió esta propiedad en las dos direcciones de interés, es decir, en las direcciones perpendicular (*in-plane*, $K_{//}$) y paralela (*through-thickness* K_{\perp}) a la dirección de prensado, según se describe en detalle en el Anexo de esta tesis.

El método del pulso láser consiste en hacer incidir un láser en la cara de una muestra plano paralela para calentarla y medir el incremento de temperatura en función

del tiempo en la cara opuesta. La señal recogida se ajusta a un modelo matemático y se obtiene la difusividad considerando el espesor de la muestra y el tiempo en el cual se alcanza la mitad de la temperatura máxima [12].

La conductividad térmica (K_{\perp} y $K_{//}$) se calcula mediante la ecuación

$$K = \alpha \rho C_p \quad (4.1)$$

donde α es la difusividad térmica, ρ la densidad, y C_p el calor específico. Este último se obtuvo mediante la regla de las mezclas, utilizando el valor del calor específico del grafito para las nanoplaquetas, y se comparó con medidas experimentales realizadas mediante calorimetría diferencial (diferencial scanning calorimetry, DSC) del material monolítico y del contenido de 24.6 vol.% de GNPs [10] con las cuales se observaron diferencias menores al 5 % con respecto al valor teórico para temperaturas por debajo de 473 K.

Como K resulta bastante dependiente del porcentaje de fase β en el Si_3N_4 , se han tomado como referencia, con la cual comparar los datos obtenidos de los materiales compuestos, los valores de K del Si_3N_4 con distintas relaciones α/β , sinterizadas en un rango de temperaturas entre 1600 °C y 1700 °C, y utilizando el mismo sistema de aditivos (2A:5Y) [10,13]. En la figura 4.1 se representan los valores de la conductividad térmica de dichos materiales monolíticos, a temperatura ambiente, y se observa como incrementa en las dos direcciones (perpendicular y paralela) con la proporción de fase β .

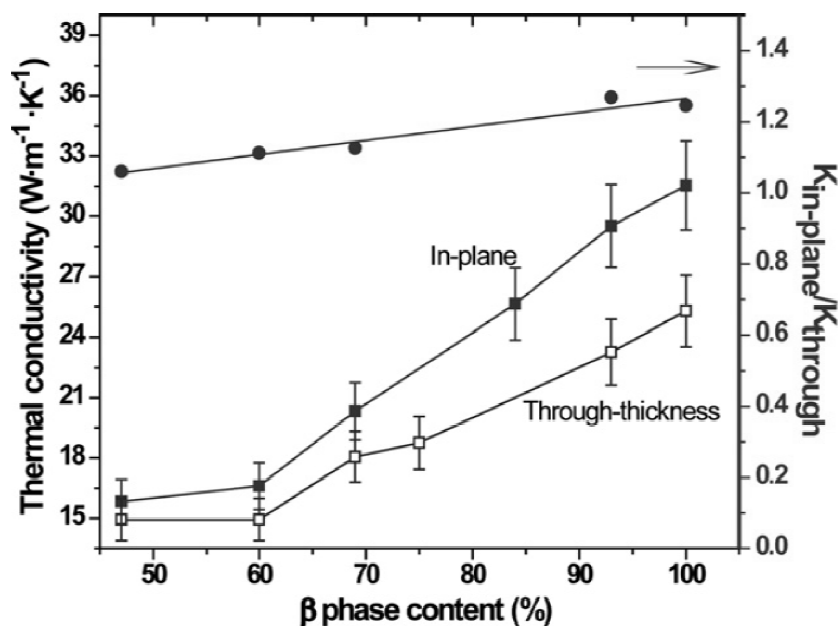


Figura 4.1 Conductividad térmica del Si_3N_4 monolítico, sinterizado por SPS utilizando Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos, en función del contenido de fase β . Se muestran los valores obtenidos en las direcciones perpendicular y paralela al prensado y la relación entre ambos. [10]

Lo primero que se debe señalar es que la conductividad térmica del Si_3N_4 procesado en estas condiciones no alcanza valores superiores a $35 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ aún con una transformación completa a la fase β . Este comportamiento se debe a una serie de elementos que se mencionan a continuación:

- i) La presencia de Al_2O_3 como aditivo de sinterización.

Es el factor más importante en la reducción de la conductividad térmica intrínseca de estos materiales. Tsukuma *et al.* [14] compararon el efecto de la adición de un 4% en peso de MgO , Y_2O_3 y Al_2O_3 en la conductividad térmica del Si_3N_4 , sinterizado a $1900^\circ C$ por HP, obteniendo los valores más bajos de K ($10 - 15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) con este último aditivo. También Okamoto y colaboradores [15] mostraron que, si bien el Al_2O_3 promovía la densificación del Si_3N_4 sinterizado con aditivos de Y_2O_3 - Nd_2O_3 , reducía su conductividad térmica en un 60 % cuando la cantidad añadida era cuatro veces mayor a la de los otros aditivos. Este efecto

del Al_2O_3 se debe a la formación de una solución sólida con la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, produciéndose una sustitución de posiciones Si-N por Al-O [4].

El mejor resultado obtenido para un material con Al_2O_3 como aditivo lo consiguieron Lee y colaboradores [16], que añadieron whiskers de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (2-10% peso) a una matriz de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ alineando los whiskers mediante colaje en cinta (*tape casting*) y densificando mediante GPS a temperaturas superiores a 1900 °C para crecer los granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($> 15 \mu\text{m}$). Lograron aumentar la conductividad térmica en la dirección paralela a los whiskers de $35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ hasta casi $80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

ii) Impurezas de oxígeno y otros defectos en la red cristalina.

Aunque la cantidad de impurezas de oxígeno presentes en los polvos de partida es bastante baja, inferior a 0.2 % en peso, los pequeños incrementos en oxígeno afectan en alguna medida a la conductividad térmica (se utilizó para esta tesis el mismo tipo de polvos de Si_3N_4 que los reportados en el trabajo de Miranzo *et al*). Por ejemplo, Zhou y su grupo observaron que un incremento del 0.03 % de oxígeno reducía en promedio la conductividad térmica de los materiales estudiados en un 15 % [6]. Además, otros defectos en la red cristalina que pueden encontrarse en los polvos de partida o producirse durante la densificación, como por ejemplo las maclas, también actúan como sitios de dispersión de fonones, disminuyendo K . (ver Fig 4.2).

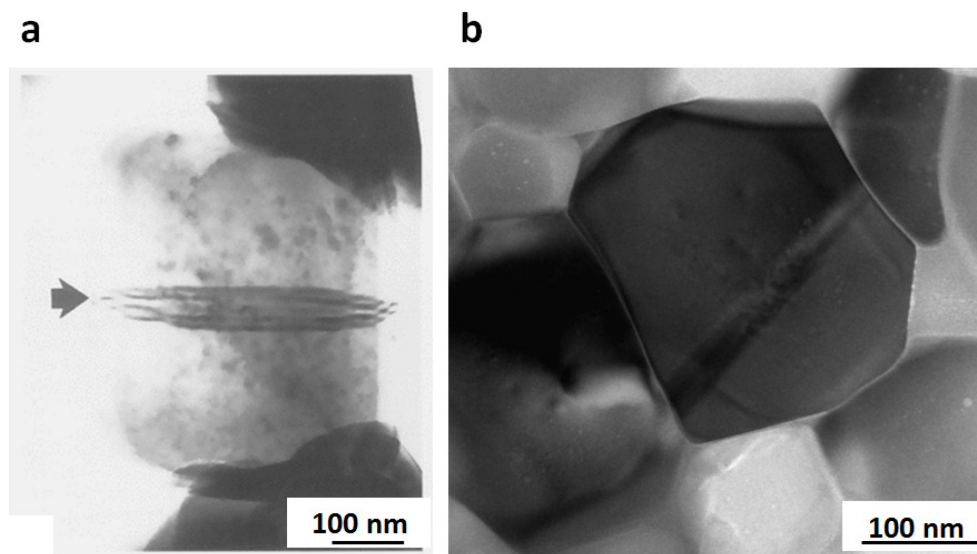


Figura 4.2 a) Imagen de TEM que muestra una falta de apilamiento (stacking fault) en una partícula de Si_3N_4 (polvos tipo UBE-E03) observado por Wang y colaboradores [17]. **b)** Micrografía de TEM de un grano de Si_3N_4 con defecto de macla en uno de los materiales compuestos sinterizados por SPS.

iii) Conductividad térmica de la fase en borde de grano.

Finalmente, en el caso de los materiales de Si_3N_4 se debe añadir que los granos están rodeados por una película amorfa en borde de grano que presenta una conductividad térmica propia de un vidrio oxinitruro [15], típicamente $\sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, cuya influencia sobre K puede reducirse aumentando el tamaño de grano y/o confinando esta película a los puntos triples [18]. Los materiales desarrollados por SPS, por ejemplo a $1625^\circ\text{C}/5\text{min}$, se caracterizan por una microestructura fina (300 nm- 400 nm con presencia de algunos granos con longitud en el orden de las micras) por lo cual la influencia de la fase amorfa es considerable.

En la figura 4.1 se destaca la diferencia en los valores de K para las direcciones perpendicular y paralela al eje de prensado, que están asociadas a una cierta orientación de los granos de la fase β debido al método de sinterización y a la mayor conductividad térmica intrínseca en la dirección del eje c de los cristales de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [4] (este hecho se ha utilizado por otros autores para obtener materiales con K de hasta 155

$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mediante el desarrollo de microestructuras texturadas [6], con aditivos distintos al Al_2O_3).

En los materiales de Si_3N_4 sinterizados por SPS, con $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ como aditivos, que son la base comparativa de este trabajo, el efecto de la texturación /orientación de los granos (crecen elongados con el eje c perpendicular al eje de prensado) empieza a notarse para contenidos de fase β superiores al 60 %. De hecho, para el material totalmente transformado se ha duplicado el valor de K (fig 4.1) en la dirección perpendicular.

4.3 Conductividad térmica de los materiales de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno

4.3.1 Conductividad térmica de los composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$

En la figura 4.3 se recogen los resultados de K a temperatura ambiente determinada en muestras de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$ para un rango de 4-17 vol.% de nanoplaquetas, y con un grado de transformación a la fase β en la matriz entre 70 – 77% en todos los composites, para las direcciones perpendicular y paralela al eje de prensado. Se observa una marcada diferencia entre ambas direcciones, y resulta evidente que las GNP aumentan la conductividad medida en la dirección coincidente con el plano de grafeno, mientras que produce una disminución de la conductividad térmica en la orientación perpendicular a dicho plano. La relación entre los valores de conductividad térmica en ambas direcciones es ≥ 1.8 en estos composites, lo que viene determinado por la orientación preferente de las nanoplaquetas en el material, y por la propia anisotropía en la conductividad térmica de cada plaqueta.

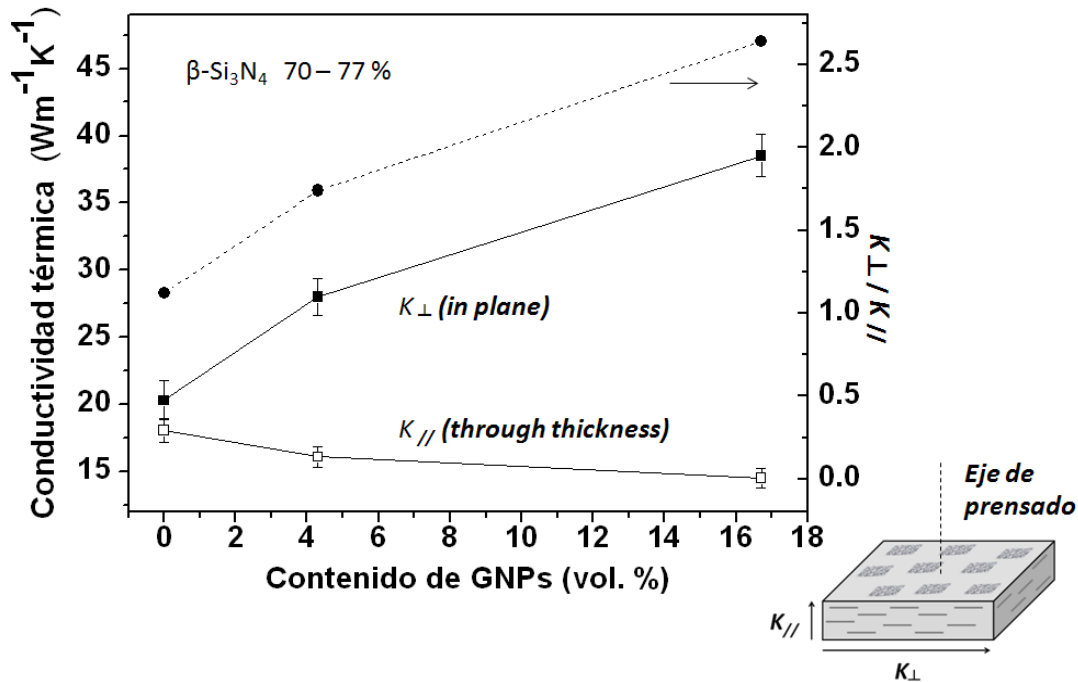


Figura 4.3 Conductividad térmica a temperatura ambiente de materiales de Si_3N_4 con contenidos de 4.3 y 16.7 % en volumen de GNP. Se incluye el valor del Si_3N_4 monolítico con una transformación a la fase β similar a la de los composites. El grado de anisotropía en la conductividad térmica de los composites se indica por la relación K_{\perp}/K_{\parallel} que resulta mayor a la del Si_3N_4 monolítico con alto contenido de granos β , 1.3.

La reducción de K_{\parallel} no se produce de manera lineal sino que la caída al añadir un 4.3 % en volumen (11 %) es mayor que la que se obtiene al agregar un 12 % más de nanoplaquetas, (9 %), indicando que existe una mayor conectividad entre GNP en esta dirección al incrementar el contenido. Esto puede apreciarse bien en la figura 4.4, donde se muestran las superficies de fractura de ambos composites, y se ha resaltado la profusión de GNP emergiendo y en contacto. En la tabla 4.1 se incluye el valor de K_{\parallel} para todos los composites preparados, indicando el contenido de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Para un 24.6 % en volumen de GNP, K_{\parallel} aumenta debido a esta conectividad.

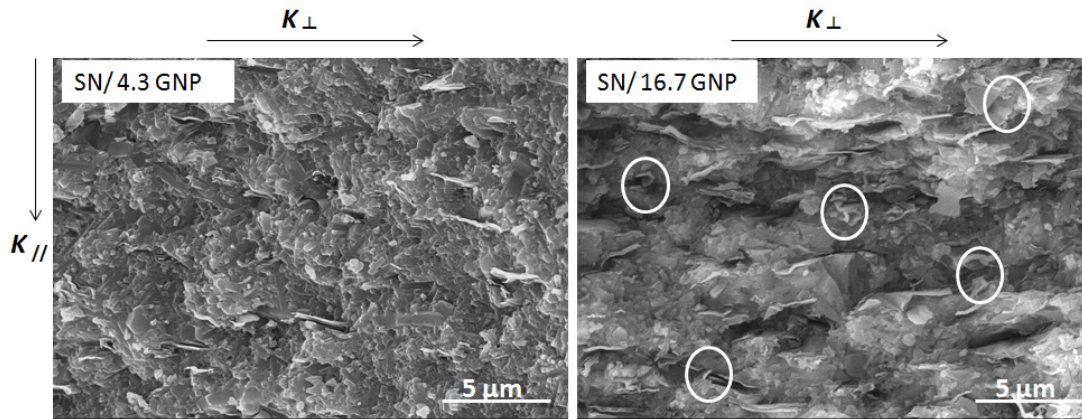


Figura 4.4 Imágenes de FE-SEM de las superficies de fractura de los composites con contenidos de GNPs de 4.3% y 16.7 % en volumen. En este último se han resaltado con un óvalo algunas regiones donde se observa contacto entre plaquetas en la dirección vertical. Las flechas en el exterior de la imagen indican la dirección de medida de la conductividad.

Tabla 4.1 Conductividad térmica a temperatura ambiente de muestras con distinto contenido de GNPs y fase β - Si_3N_4 , para la dirección paralela.

Vol. % GNP	$K_{//} (\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (%)
4.3	16.1	77
11.3	14.7	53
16.7	14.5	74
24.6	16.2	84

Comparando con la conductividad del Si_3N_4 monolítico, se observa un resultado destacable: para el composite con 16.7% en volumen de nanoplaquetas la K_{\perp} obtenida ($38.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) es superior a la del material monolítico totalmente transformado ($31 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Este hecho se debe recalcar ya que es la primera vez que se alcanza un aumento de más del 85% en K con una fase distinta a la matriz, con una matriz con tamaño de grano fino ($\sim 325 \text{ nm}$) y que contiene Al_2O_3 como aditivo. En el único trabajo que existe sobre conductividad de materiales de Si_3N_4 con 10% en peso de nanoplaquetas de grafeno se han utilizado Y_2O_3 y AlN como aditivos de sinterización, también observaron orientación debida al prensado y obtuvieron un aumento de K_{\perp} del 38 % [11] aunque estos autores no especifican el método de medida en esta dirección).

Si comparamos estos resultados con el efecto producido por MWCNTs en composites de la misma proporción de aditivos y con la misma técnica de sinterización

[10], se puede ver una similitud en el decremento que se produce en la dirección paralela al eje de prensado, pero en ese caso es mucho mayor pues un contenido de 8.6 % de MWCNTs reduce $K_{//}$ en un 40 %. Sin embargo, en la dirección de K_{\perp} , a diferencia de lo que ocurre con las GNPs, el aumento de MWCNTs no varía la conductividad con respecto al material monolítico.

Esta diferencia se puede atribuir a la existencia de una mayor resistencia térmica en los contactos entre nanotubos que en los contactos entre plaquetas y por el menor grado de orientación de los MWCNTs en el composite [10].

Para comprobar este último término de forma fehaciente, así como el efecto del tamaño de las nanoplaquetas, se prepararon muestras de GNP autoensambladas usando dos tipos distintos de nanoplaquetas, GNP-G002 con diámetro nominal de 200 nm (Angstrom Materials, USA) y GNP-XG con diámetro nominal de 5 μm (XG-Sciences, USA) y también papel de nanotubos de carbono (CNP175x 225, Nanolab Inc., USA). Las pastillas de nanoplaquetas se prensaron en un troquel de grafito aplicando 40 MPa de presión a temperatura ambiente y para la pastilla de nanotubos se apilaron 4 hojas y se prensaron en un troquel de grafito dentro del horno de SPS aplicando 30 MPa de presión y una temperatura de 1000 °C.

A continuación se midió la difusividad térmica de los compactos en las dos direcciones de interés. En la figura 4.5 se representan $K_{//}$ y K_{\perp} , para estos 3 nanocarbones.

Los compactos de GNP y el papel de nanotubos presentan una fracción grande de porosidad (como se puede ver en la tabla inserta en la fig. 4.5). Podemos observar una tendencia similar en K a la que experimentan los composites de Si_3N_4 ; es decir, los compactos de nanoplaquetas en ambas direcciones exhiben una conductividad térmica mayor que el papel de CNTs debido a una mayor área de contacto entre nanoplaquetas que entre nanotubos, por lo que la transferencia de calor es más efectiva. También la conductividad K_{\perp} es mayor que la $K_{//}$ en todos los casos.

Así mismo, las diferencias en las dimensiones de las nanoplaquetas modifican la anisotropía generada por el prensado, ya que las plaquetas de tipo G002, más pequeñas,

presentan más resistencias de contacto entre si y menor tendencia a orientarse ($K_{\perp}/K_{//}=7.6$) que las de mayor tamaño ($K_{\perp}/K_{//}=11.6$).

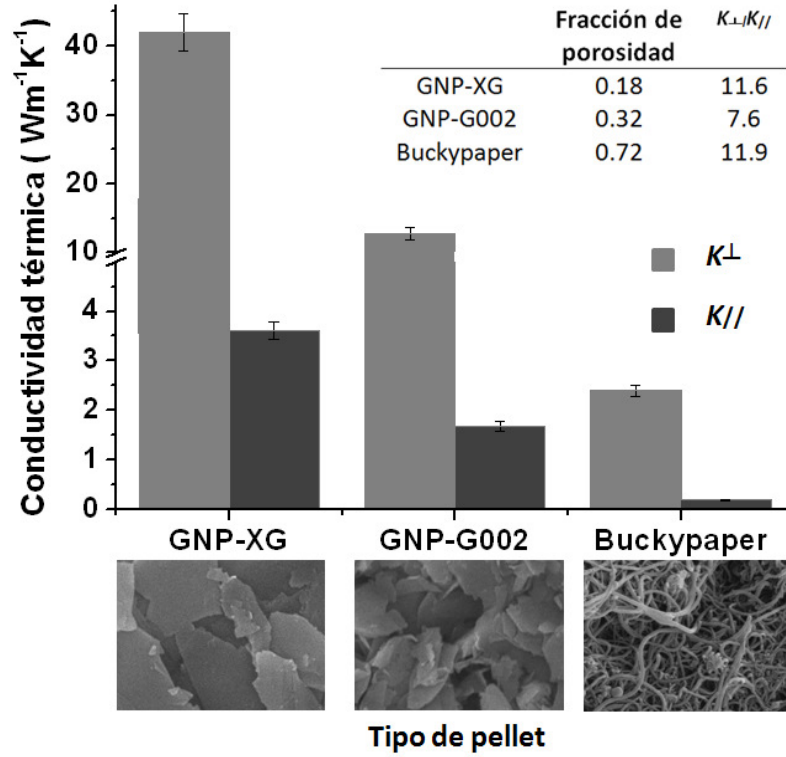


Figura 4.5 Conductividad térmica a temperatura ambiente de los compactos de nanoplaquetas de grafeno fabricados por prensado uniaxial a 40 MPa de polvos de GNP-XG y GNP-G002; y de las muestras de papel de nanotubos. Se incluyen imágenes de SEM del material de partida. Las nanoplaquetas de tipo GNP-G002 corresponden a las utilizadas en los composites cerámicos. **Tabla inserta:** fracción de porosidad y relación $K_{\perp}/K_{//}$ de las pastillas.

Los datos de K de los materiales compuestos permiten estimar de forma aproximada cual sería la conductividad térmica intrínseca de las nanoplaquetas a través del ajuste de las siguientes ecuaciones [19]:

$$K_{\perp} = K_{GNP}V_{GNP} + (1 - V_{GNP})K_m \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{K_{//}} = (1 - V_{GNP})\left(\frac{1}{K_m}\right) + \frac{V_{GNP}}{K_{GNP}} \quad (4.3)$$

donde K_m es la conductividad térmica de la matriz, K_{GNP} la conductividad térmica de las nanoplaquetas, según sea la orientación perpendicular o paralela al plano del grafeno, y

V_{GNP} la fracción en volumen de nanoplaquetas. Este es el modelo más simple formado por bloques consecutivos de las dos fases (matriz cerámica y GNPs).

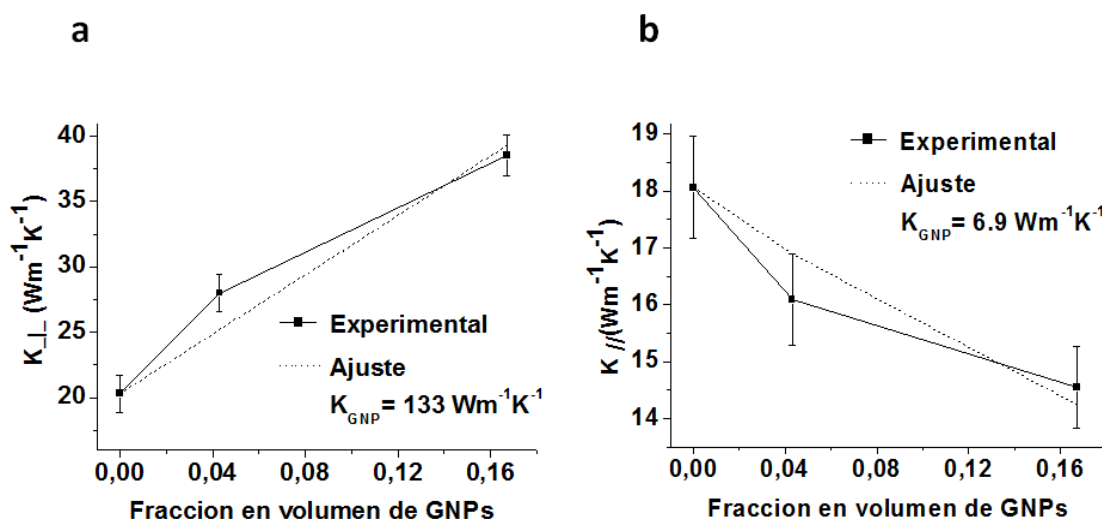


Figura 4.6 Conductividad térmica de los materiales compuestos de Si_3N_4 con 4.3 % y 16.7 % en volumen de GNPs y ajuste de las ecuaciones **a)** 4.2 y **b)** 4.3 para determinar el valor aproximado de conductividad intrínseca de GNPs en las direcciones paralela y perpendicular al plano de las plaquetas.

Como se puede ver, el ajuste para K_{\perp} según la ecuación 4.2 para las distintas composiciones da un valor igual a $133 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.6a) para la K de las GNPs en la dirección del plano, que si bien se aleja de la conductividad térmica reportada para el grafeno, ($> 3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [9]), es del mismo orden que medidas realizadas en grafito prensado ($130 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en la dirección perpendicular al prensado[19]). Como se ha visto en el capítulo 3 (Fig. 3.10), las plaquetas tienen un rango de espesores muy amplio (5 nm- 120 nm) con una alta proporción de apilamientos gruesos y se ha estudiado que la conductividad térmica disminuye según aumenta el número de capas, y que converge a la K del grafito [20]. Hay que resaltar que en el ajuste de la ecuación 4.2 no se han considerado pérdidas producidas por la fase en borde de grano, los contactos plaqueta-plaqueta y plaqueta-matriz.

En la dirección paralela al eje de prensado, la conductividad térmica de las nanoplaquetas es mucho menor, obteniéndose un valor de $6.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Fig 4.6 b). En esta dirección está claro que las resistencias térmicas tienen un papel prominente, por lo cual, este valor estaría subestimado.

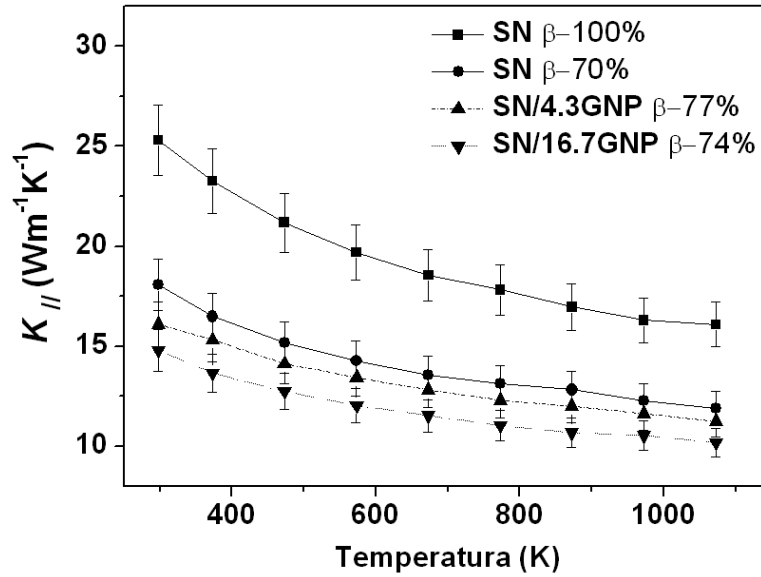


Figura 4.7 Conductividad térmica en función de la temperatura de composites con contenidos de 4.3 % y 16.7 % en volumen de GNP, determinada en la dirección paralela al prensado. Se han incluido los valores para el Si_3N_4 con una cantidad de fase β similar y con una transformación de 100 %.

El comportamiento de K en función de la temperatura, en el intervalo de 300 K - 1073 K, tanto para el Si_3N_4 monolítico como para los composites con GNPs en la dirección paralela al prensado (Fig 4.7) es, al igual que para la mayoría de materiales cerámicos en este rango de temperaturas, de tipo decreciente, y se puede describir como una relación del tipo [21]

$$K = \frac{A}{T^B} \quad (4.4)$$

con A y B constantes. Este comportamiento se produce en los sólidos cristalinos debido al dominio a altas temperaturas de la dependencia de K con el recorrido libre medio de los fonones. El valor de B , determinado a partir del ajuste de las curvas para materiales con un contenido de fase β cercano al 70 %, es aproximadamente 0.3, como se observa en la tabla 4.2. En el caso de Si_3N_4 monolítico, se han observado variaciones en este término de acuerdo con diferencias en el tamaño de grano y cantidad de fase β [22], de modo que los valores de la tabla 4.2 son muy próximos debido a que se comparan materiales con un grado de transformación similar, misma cantidad y distribución de la

fase intergranular y tamaños de grano inferiores a la micra. La tendencia no se ve modificada significativamente por el contenido de nanoplaquetas estudiado.

Tabla 4.2 Valor de la constante B de acuerdo con el ajuste de la $K_{//}$ en función de la temperatura según la ecuación 4.4

Material	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (%)	B
SN	100	0.36
SN	70	0.32
SN/4.3	77	0.28
SN/16.7	74	0.29

4.3.2 Conductividad térmica en materiales de Si_3N_4 con nanoplaquetas de óxido de grafeno reducido

Como se describió en el capítulo 3, la presencia de nanoplaquetas de rGO lleva a la reducción tanto del tamaño de grano como del grado de transformación del $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, por ello solo se estudió una muestra con un contenido de 4.3 vol% de rGO y cantidad de fase β del 50 % para observar el cambio con respecto al material monolítico y compararlo con el producido por el mismo contenido de GNPs.

En la dirección perpendicular al prensado, paralela al plano basal de las nanoplaquetas, no parece que las nanoplaquetas de óxido de grafeno reducido ejerzan algún efecto sobre la conductividad térmica del Si_3N_4 , ya que se ha obtenido un valor de $14.3 \pm 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, muy cercano a los $15.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ medidos en el material monolítico; este valor es además similar al medido en la dirección paralela al prensado, $14.8 \pm 1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el mismo composite.

Este resultado indica que la conductividad térmica de las nanoplaquetas de rGO es bastante inferior a la de las GNPs, debido probablemente a los defectos que quedan en la red después de la reducción térmica durante el proceso de SPS. Por ejemplo, para el rGO reducido a 450°C durante una hora se han reportado $2.87 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [23] y aunque en el proceso de densificación de los materiales compuestos se utilizan temperaturas 3.6

veces mayores, siguen quedando algunas zonas desordenadas como ya hemos visto mediante los mapas de espectroscopia Raman (Fig. 3.10). Además las hojas de rGO tienden a “encerrar” los granos, como también se ha observado en los composites con nanotubos (Fig 4.8) aumentando las resistencias térmicas en ambas direcciones.

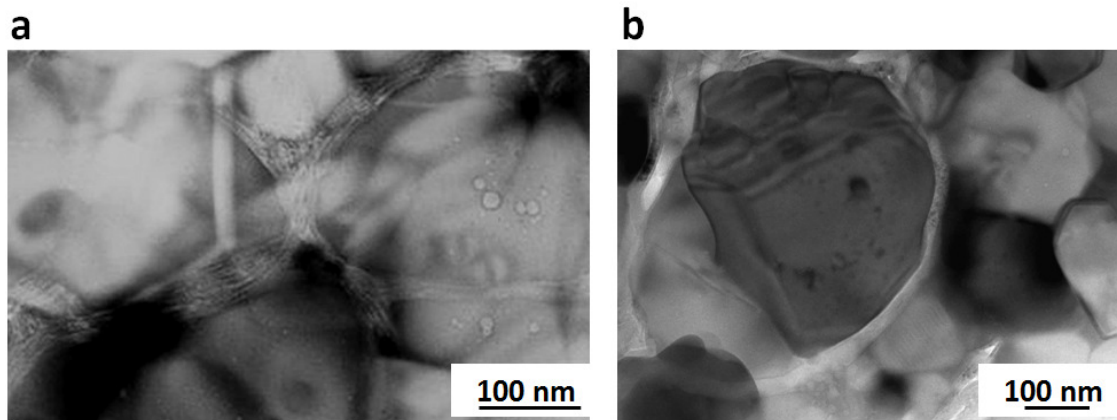


Figura 4.8 Imágenes de TEM de **a)** un material compuesto de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNT}$ y **b)** $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ que muestran cómo son envueltos los granos debido la alta relación de aspecto de las nanoestructuras. Este efecto tendría una influencia importante en K_{\perp} en los composites con rGO, debido al aumento de las resistencias térmicas en esta dirección.

En la figura 4.9 se puede ver la curva para la $K_{//}$ con la temperatura, también similar a la de los materiales con GNPs, con un valor de B (obtenido por el ajuste a la ecuación 4.4) de 0.3. Si bien a temperatura ambiente se obtienen valores muy cercanos, la reducción promedio en la conductividad térmica es del 5% comparada con un 7% cuando se introduce el mismo contenido de GNPs. Se esperaría que al estar el material más exfoliado el aumento de resistencias térmicas de contacto actuara reduciendo la conductividad en un valor mayor al de las GNPs, sin embargo esto no se observa. Una posible explicación es debida a la misma exfoliación, que permite mayores puntos de contacto entre nanoplaquetas en la dirección paralela al prensado.

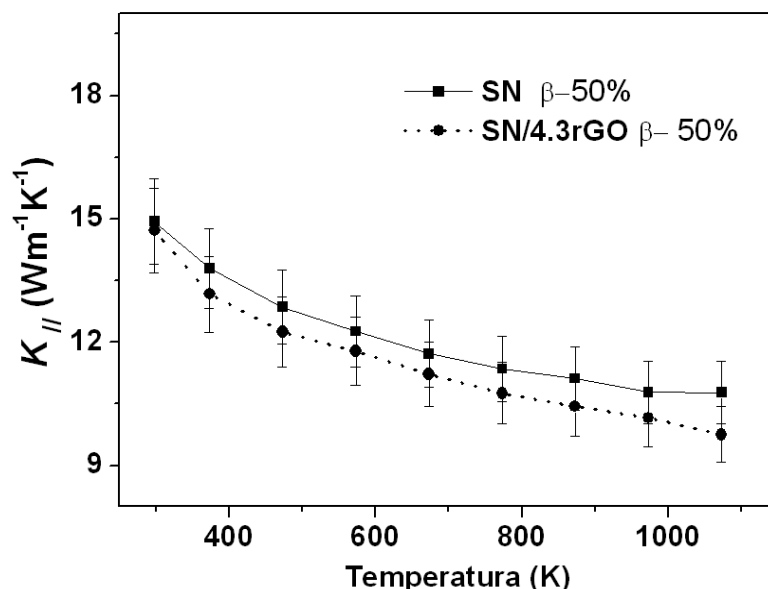


Figura 4.9 Conductividad térmica en función de la temperatura de un composite con 4.3 vol.% de rGO y 50 % de fase β -Si₃N₄ comparado con el material monolítico de fase correspondiente.

Aunque no se han realizado las medidas de los materiales compuestos con nanocintas de óxido de grafeno reducido, se esperaría un comportamiento similar a los materiales Si₃N₄/rGO, e incluso los valores de conductividad térmica en ambas direcciones podrían ser menores que en el caso de las hojas de rGO, debido al menor tamaño de grano y baja cantidad de fase β de la matriz.

4.4 Conductividad eléctrica y percolación de materiales compuestos de Si₃N₄ /nanoplaquetas de grafeno

La conductividad eléctrica de los materiales con nanoplaquetas y nanocintas de grafeno se midió utilizando las técnicas de DC a cuatro puntas y espectroscopia de impedancia. Las muestras se mecanizaron con geometría de prisma rectangular de 13 x 2.3 x 2.5 mm³ para las medidas en DC y 13 x 10 x 2.6 mm³ para las medidas en AC. En la figura 4.10 se puede ver un esquema de estas configuraciones para obtener la conductividad eléctrica en las direcciones perpendicular y paralela al eje de prensado del equipo de SPS. Las composiciones seleccionadas para este estudio fueron: materiales de Si₃N₄/GNP con

contenidos de nanoplaquetas en el rango 4.3 – 24.4 vol.% ; materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ con contenidos de 1.5, 4.3 y 7.2 vol.% de nanoplaquetas ; y materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nanocintas}$ con 1.5 vol.% y 4.3 vol.% de nanocintas de óxido de grafeno reducido.

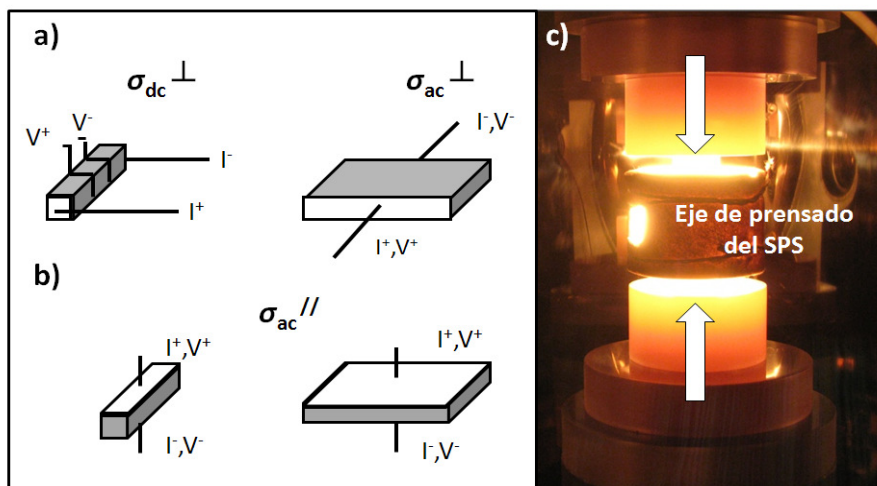


Figura 4.10 Diagrama esquemático de la configuración de medida para obtener **a)** la conductividad eléctrica (DC y AC), en la dirección perpendicular al eje de prensado, y **b)** la conductividad eléctrica (AC) en la dirección paralela al eje de prensado. **c)** Imagen óptica de los pistones de grafito y el troquel (con camisa de grafito) durante una sinterización por SPS, donde se indica la dirección del eje de prensado.

Las muestras, con las caras de interés recubiertas por pintura de plata, se colocaron en un soporte de alúmina, conectadas mediante hilos de platino. Este soporte se introdujo dentro de un horno tubular para poder medir la respuesta eléctrica de algunas composiciones a distintas temperaturas. La descripción más detallada de la preparación de este montaje experimental se encuentra en el Anexo I.

4.4.1 Conductividad eléctrica y percolación de materiales $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$

De las muestras evaluadas según las configuraciones descritas, los composites con 4.3 vol.% y 7.2 vol.% de GNP mostraron resistencias superiores a 10 M Ω , y por tanto fuera de los límites de medida del equipo. Para el material con 7.2 vol.% de GNPs, medido en la dirección paralela al plano de las nanoplaquetas, fue posible obtener un valor significativo a la temperatura de 573 K mientras que las muestras con contenidos

de 11.3 vol.% y el 24.4 vol.%, mostraron altas conductividades eléctricas a temperatura ambiente. Las medidas realizadas en la dirección perpendicular al eje de prensado (σ_{\perp}) dieron valores muy aproximados en condiciones DC y AC, como se puede ver en la tabla 4.3. En adelante, se utilizarán los valores obtenidos en DC de σ_{\perp} .

Tabla 4.3. Conductividad eléctrica en la dirección perpendicular al prensado (σ_{\perp}) obtenida mediante DC en muestras tipo barra y mediante AC en muestras de mayor área.

Contenido de GNPs (vol.%)	$\sigma_{\perp \text{ dc}}$ (Scm^{-1})	$\sigma_{\perp \text{ ac}}$ (Scm^{-1})
11.3	0.12	0.06
14.0	2.90	0.66
16.7	9.04	12.8
20.6	20.2	14.3
24.4	41.1	32.7

Los resultados de las medidas realizadas a temperatura ambiente, tanto en la dirección perpendicular (σ_{\perp}) como en la dirección paralela (σ_{\parallel}) se representan en la figura 4.11 [24]. Para la conductividad eléctrica del Si_3N_4 monolítico se ha utilizado el valor reportado por Khan *et. al* [25] de $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$.

Al igual que para la conductividad térmica, también se observa anisotropía en la conducción eléctrica de los composites. De hecho, hay una diferencia de un orden de magnitud entre σ_{\perp} y σ_{\parallel} , de nuevo relacionada con el alineamiento preferencial de las nanoplaquetas con el plano basal perpendicular a la dirección de prensado y, con las diferentes conductividades asociadas al plano *ab* y el eje *c* de dichas nanoplaquetas.

También se distingue para las dos orientaciones un comportamiento de tipo percolativo, característico de materiales compuestos por dos fases con una marcada diferencia en sus conductividades eléctricas, lo que produce el incremento abrupto de la conductividad del material a partir de un volumen determinado de la fase dispersa.

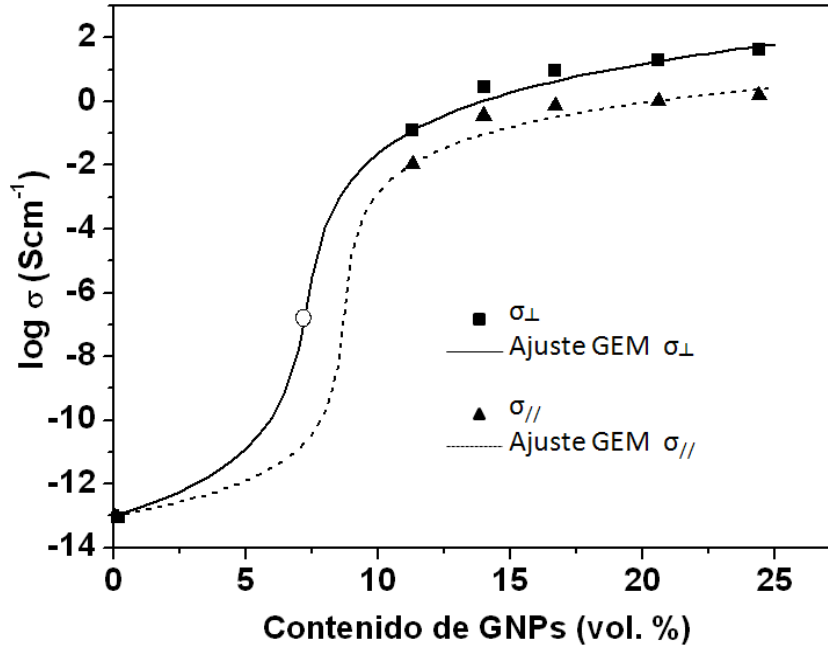


Figura 4.11 Conductividad eléctrica a temperatura ambiente en función del contenido de GNP, determinada en las direcciones perpendicular y paralela al prensado. Se incluye el ajuste de los datos según la ecuación 4.5.

Los datos experimentales obtenidos se han ajustado a la ecuación general del medio efectivo (GEM, general effective media equation), desarrollada por McLachlan [26] (a partir de una interpolación de dos casos, la transición aislante –conductor y conductor- superconductor), porque ofrece la ventaja de describir lo que sucede en el entorno del umbral de percolación:

$$\frac{V_h(\sigma_l^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_l^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + \frac{(1-V_h)(\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_h^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} = 0 \quad (4.5)$$

$$A = \frac{(1-V_{hc})}{V_{hc}}$$

En esta expresión σ_m , σ_h , σ_l , son la conductividad eléctrica del composite, la de la fase conductora y la de la fase aislante respectivamente, V_h es la fracción en volumen de la fase conductora, que alcanza la percolación a un volumen crítico V_{hc} . El parámetro t

se ha asociado a características morfológicas del composite [26]. Además, para el ajuste en σ_{\perp} también se ha incluido el valor obtenido para la muestra de 7.2 vol% a 573 K.

Así se ha determinado una diferencia de dos órdenes de magnitud en la conductividad de las nanoplaquetas en ambas orientaciones (σ_h en la tabla 4.4). Esta diferencia es similar a la observada por otras fuentes en muestras de papel de grafito [27] y en los resultados publicados sobre grafito monocristalino por Edman *et al.*: $1.7 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ en la dirección del plano de grafeno y $1.7 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ en el eje c del cristal [28].

Tabla 4.4 Parámetros de ajuste de la ecuación 4.5

	$\sigma_h(\text{Scm}^{-1})$	V_{hc}	t
σ_{\perp}	6.25×10^4	0.07	4.19
$\sigma_{//}$	4.60×10^2	0.09	2.98

De acuerdo con el ajuste realizado usando la ecuación 4.5, σ_{\perp} y $\sigma_{//}$ muestran un volumen de percolación de 7 % y 9 % respectivamente (V_{hc} en tabla 4.4). Solo se ha reportado otro estudio similar de materiales cerámicos con nanoplaquetas de grafeno prístino en el que se utiliza una matriz de Al_2O_3 y contenidos de GNPs entre el 3.0 y el 15 vol.% [29], para los que se determinó un umbral de percolación del 3.0 vol.% en la dirección perpendicular al prensado. Esta diferencia con el valor encontrado para los materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$ puede relacionarse con una mayor relación de aspecto – exfoliación de las nanoplaquetas en los materiales fabricados por Fan y colaboradores, que reportaron que la mitad de las nanoestructuras molidas en NMP presentaban espesores en torno a los 10 nm, comparado con un espesor entre 20-60 nm del material utilizado en este trabajo. Esta misma razón explicaría la efectividad de los nanotubos de carbono para establecer una red continua a volúmenes tan bajos: materiales $\text{CNT}/\text{Si}_3\text{N}_4$ procesados de forma similar [30] presentan un umbral del 1 vol.%. Si tomamos en cuenta la relación de aspecto de las GNPs observada por microscopía de fuerzas atómicas, 1:10 [31], los volúmenes de percolación calculados se aproximan al volumen del 10 %, determinado para elipsoides aleatoriamente dispersos con la misma relación

de aspecto [32], lo cual puede ser una prueba de la buena distribución de gran parte de las nanoplaquetas en la matriz.

Aunque los valores de V_{hc} para σ_{\perp} y $\sigma_{//}$ son cercanos entre sí, se nota una diferencia importante en el valor correspondiente al parámetro t , 4.19 en la orientación perpendicular y 2.98 en la dirección paralela al prensado. McLachlan *et al.* así como Balberg, han discutido que valores muy altos de t pueden relacionarse con partículas conductoras de geometrías extremas [26] y formación de corrientes túnel [33].

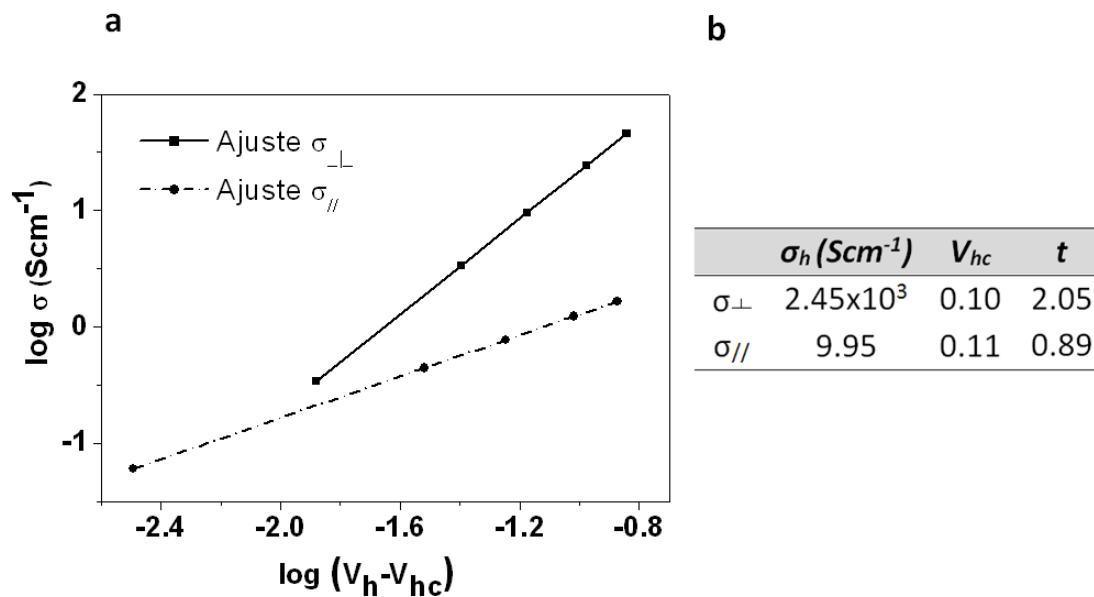


Figura 4.12 Ajuste de los datos de conductividad eléctrica a temperatura ambiente a la ecuación 4.6. Para $V_h \geq 0.11$. Los parámetros de ajuste difieren de los obtenidos mediante la ecuación de medios efectivos pero guardan similitudes en cuanto a la diferencia de orden de magnitud de la conductividad eléctrica de las nanoplaquetas en ambas direcciones, la proximidad de ambos volúmenes críticos y la diferencia en el exponente t .

En el modelo más simple de percolación σ_m se puede expresar con términos relacionados solo con la fase conductora,

$$\sigma_m = \sigma_h (V_h - V_{hc})^t \quad (4.6)$$

t teóricamente es de carácter universal y está asociado solo a la dimensionalidad del problema, de modo que para un sistema 3D toma valores cercanos a 2. Si aplicamos la

ecuación 4.6 para ajustar los datos experimentales, encontramos que para σ_{\perp} se cumple esta condición (tabla de la figura 4.12 b, $t=2.05$), sin embargo, nuevamente hay una gran diferencia con el parámetro t en $\sigma_{//}$ que presenta un valor muy bajo, estas diferencias en el valor de t para ambos modelos indican que las dos direcciones no son equivalentes en términos de percolación, teniendo mucha importancia en este fenómeno el peso de la mayor conductividad en la dirección del plano de grafeno (σ_{\perp}) que en el eje c de las nanoplaquetas. Al observar los otros parámetros de ajuste, parece realizarse una mejor aproximación mediante la ecuación de medios efectivos ya que usando la ecuación 4.6 se encuentra menos coincidencia en el valor de σ_h con lo reportado en la literatura y porque V_c debería ser inferior al estimado.

Si bien la anisotropía de las muestras ha permitido distinguir la conductividad de las nanoplaquetas en ambas direcciones, se debe indicar al respecto del ratio $\sigma_{\perp}:\sigma_{//}$ observado en los composites (8-26), que éste se ve afectado en alguna medida por la desviación de las nanoestructuras con respecto al plano perpendicular al prensado o la formación de aglomerados que mejoran la conducción en la dirección paralela (fig 4.13).

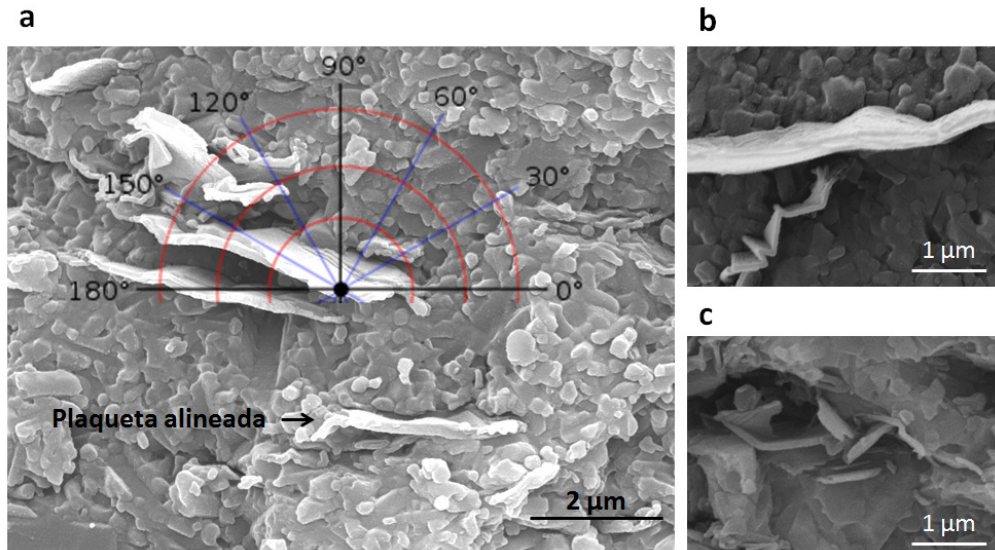


Figura 4.13 Micrografías de FE-SEM de superficies de fractura de composites de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNPs}$ que muestran situaciones en que las plaquetas no se encuentran completamente alineadas con el plano perpendicular a la dirección de prensado debido a **a)** una ligera rotación, **b)** plegamiento y **c)** formación de aglomerados.

4.4.1.1 Microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor de los composites de Si_3N_4 con GNP

El estudio visual de los caminos de conducción, según el contenido de nanoplaquetas y la dirección de medida, se ha llevado a cabo utilizando una sonda de barrido en modo conductor (AFM-C, “conducting-atomic force microscopy”), utilizando las muestras con contenido de 16.7 vol.% y 20.6 vol.% de GNPs [31].

Mediante esta técnica se adquiere una imagen de topografía como se haría usualmente con un AFM en modo de contacto, pero además se puede obtener un mapa de corriente eléctrica de manera simultánea que permite correlacionar cualitativamente las características topográficas con las zonas de la muestra donde hay respuesta eléctrica. Para evitar efectos de espesor, las muestras se han medido en configuración horizontal (Figura 4.14 a), donde un electrodo sujeta la muestra por el borde tocando la

superficie de ésta y el otro electrodo es la punta conductora. En los mapas de topografía las regiones con nanoplaquetas aparecen más rugosas que las de la matriz de Si_3N_4 , mientras que en los mapas de corriente, las zonas conductoras (nanoplaquetas) se destacan en color naranja brillante (Figura 4.14b).

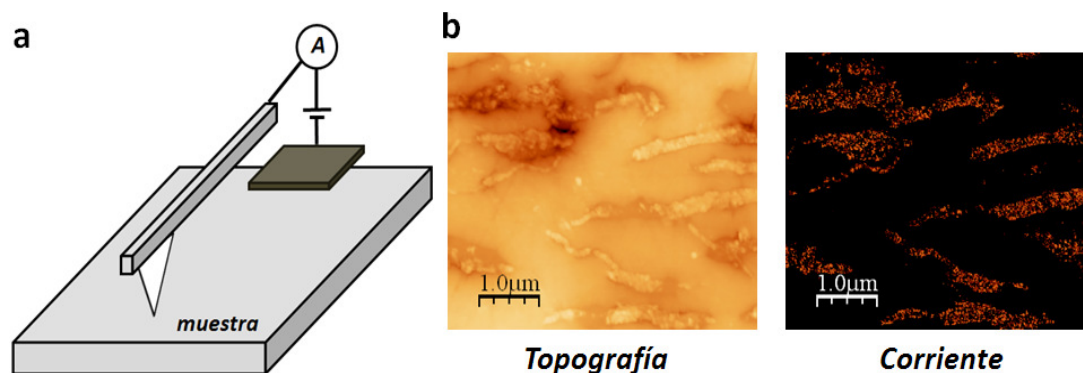


Figura 4.14 a) Diagrama esquemático de la configuración de medida por C-SFM con el electrodo contactando la superficie de la muestra. **b)** Imagen de topografía y el correspondiente mapa de corriente de un área de la superficie paralela al prensado de la muestra con 20.6 vol. % de GNP. $V = 1V$.

Como se puede ver en la figura 4.15 a), no todas las áreas donde se identifican las nanoplaquetas en el mapa de topografía (con círculo rojo) presentan una respuesta eléctrica en el mapa de corriente correspondiente, por ejemplo las zonas marcadas como A, C y D. Este hecho se ha utilizado para estimar, usando un software de análisis de imagen, la cantidad relativa de nanoplaquetas conectadas por medio de la comparación de ambos mapas (regiones $\geq 20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$). Para que se observe de manera más directa, en la figura 4.15 b) se han superpuesto los mapas de topografía y corriente de las dos muestras con distinto contenido. La cuantificación indica que la cantidad relativa de nanoplaquetas contactadas es entre un 10-15 % mayor para la muestra de 20.6 vol.% que para la muestra de 16.7 vol.%.

Este mismo procedimiento se ha aplicado a la muestra de 20.6 vol.%, pero utilizando los mapas adquiridos de las superficies perpendicular y paralela al prensado.

Los valores que se obtienen de porcentaje de zonas conductoras son muy cercanos: 80 % y 88 % respectivamente.

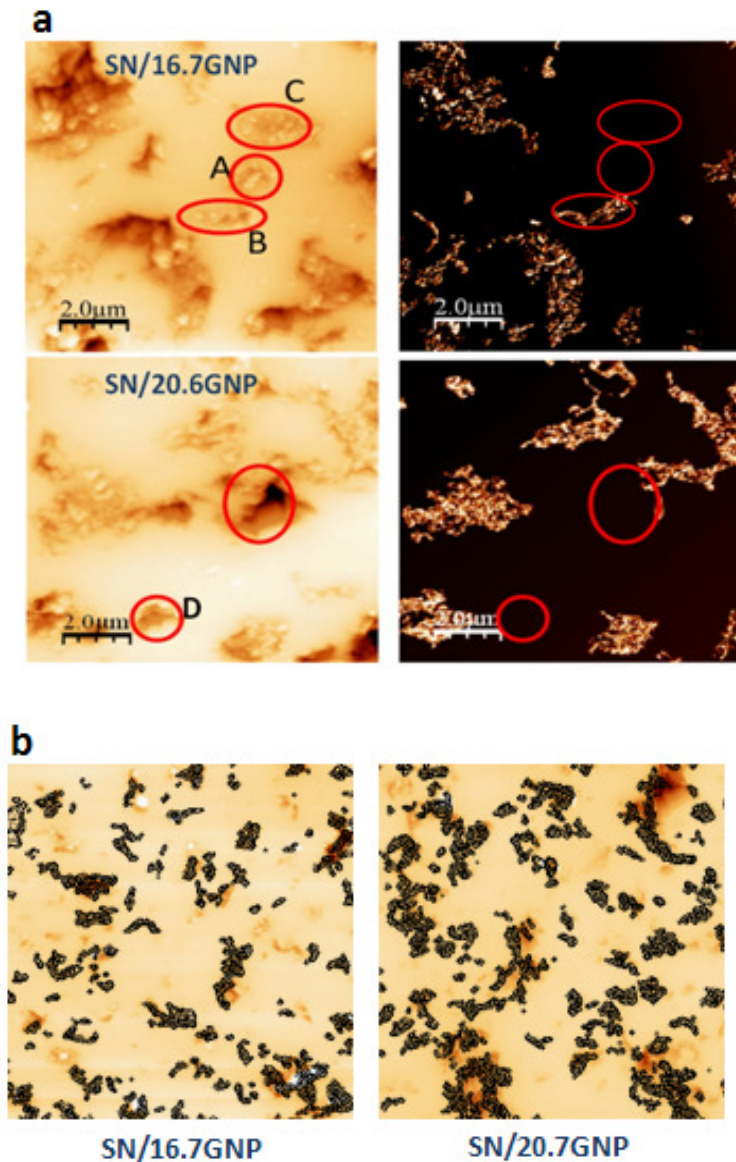


Figura 4.15 Visualización, mediante mapas de C-SFM de topografía y corriente, del aumento de conectividad entre nanoplaquetas a medida que aumenta su contenido. **a)** Las zonas A, B, C, y D están asociadas con sitios donde se localizan nanoplaquetas, sin embargo solo B aparece en el mapa de corriente indicando la ruptura de la conectividad en los otros puntos. **b)** Imágenes superpuestas de topografía y contorno de corriente de superficies perpendiculares al prensado (30 μm x 30 μm) que sirven para cuantificar las áreas contactadas.

Por otra parte, estudiando solo los mapas de conductividad de ambas composiciones y de la misma composición en las dos orientaciones (perpendicular y paralela al eje de prensado), se obtiene información adicional sobre las diferencias en la intensidad de corriente registradas para cada caso.

En la figura 4.16 a) se pueden ver los mapas de conductividad de la superficie perpendicular al prensado de muestras con contenidos de 16.7 y 20.6 vol.%; de cada uno se han extraído dos perfiles de corriente donde se aprecia que los valores medidos en la muestra con mayor contenido son más altos. De la misma forma, si procesamos las imágenes completas agrupando cada pixel en rangos de corriente (histograma de la figura 4.16 b), podemos observar también el incremento de la conductividad en la muestra con 20.6 vol.% con respecto a la de 16.7 vol.%. por el mayor número de eventos registrados.

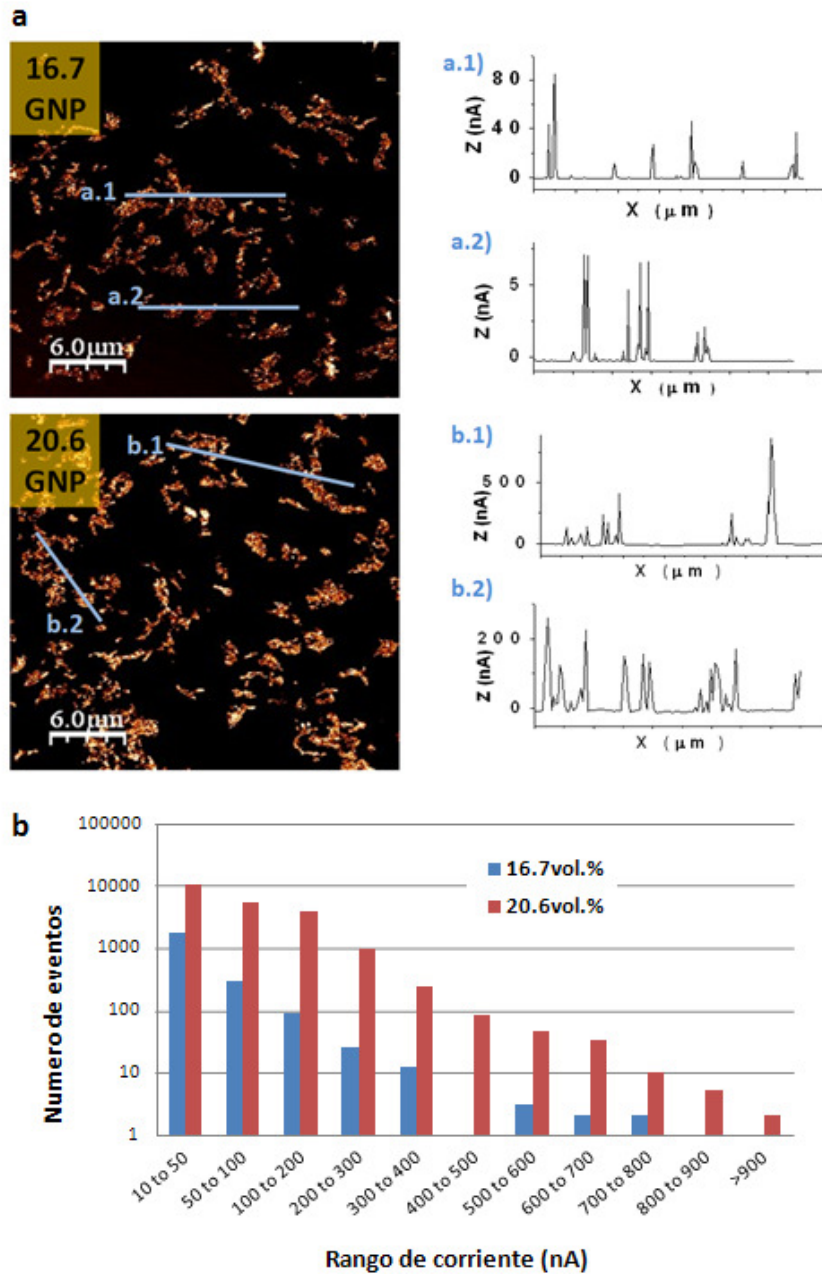


Figura 4.16 a) Mapa de corriente de 512x512 pixels de las dos composiciones en la configuración perpendicular, con dos perfiles que ejemplifican la conductividad de las muestras. **b)** Histograma construido a partir de estas imágenes, donde se han registrado todos los valores de corriente entre 10 nA-1.0 μ A.

Para la misma muestra medida en las dos orientaciones (Fig. 4.17), se registran variaciones de hasta un orden de magnitud entre la corriente medida en la superficie perpendicular al prensado y la paralela, coincidiendo cualitativamente (la conductividad

no se puede determinar de forma directa porque se debe tomar en cuenta las resistencias de contacto entre la superficie y la punta) con lo observado en las medidas de $\sigma_{\perp dc}$ y $\sigma_{//ac}$.

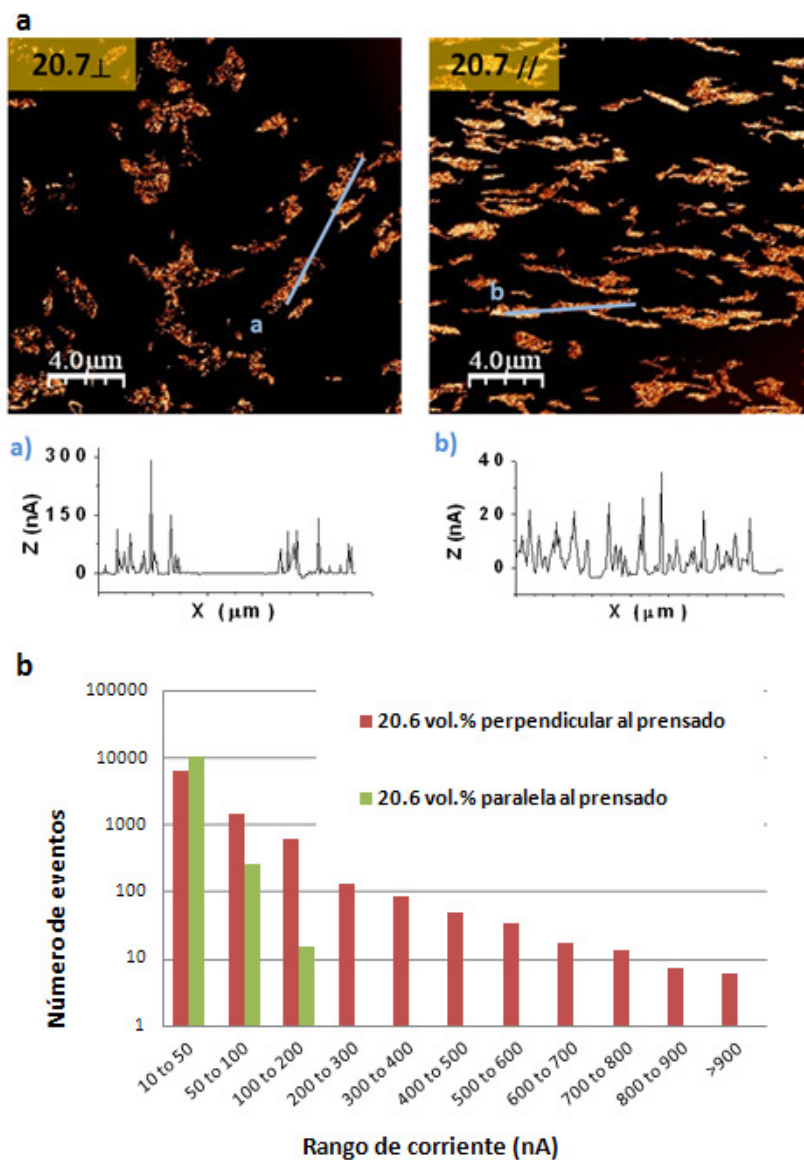


Figura 4.17 a) Mapas y ejemplo de perfiles de corriente obtenidos de las superficies perpendicular y paralela al prensado de la muestra con 20.7 vol% de GNPs. b) Histograma de pixels conductores (total de la imagen: 512x512) donde se observan valores más altos de corriente midiendo en la configuración perpendicular.

Volviendo al tema de la percolación discutido en la sección anterior, y con la ayuda del estudio de C-SFM, ahora nos podemos hacer una imagen más clara de los caminos

de conducción en ambas direcciones de interés y de cómo influyen en la anisotropía eléctrica de los composites. Esto queda mejor ilustrado en el esquema de la figura 4.18 con las configuraciones de medidas de C-SFM: en la superficie perpendicular al prensado (fig 4.18 a) hay una mayor contribución de la conductividad en el plano de las nanoplaquetas mientras que en la superficie paralela (fig 4.18 b) tiene mayor peso el transporte en la dirección del eje c .

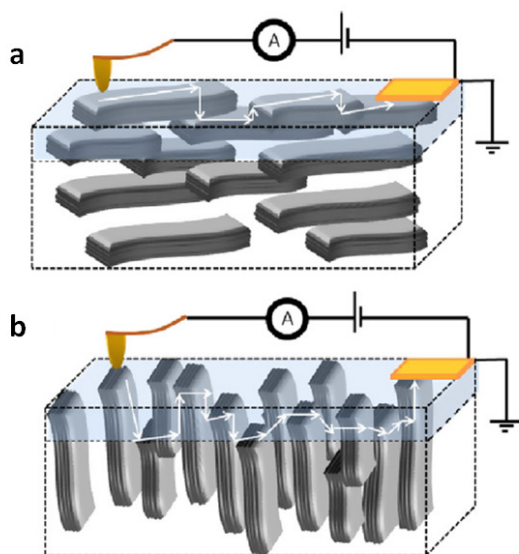


Figura 4.18 Diagrama esquemático de las configuraciones de medida mediante C-SFM. La red percolada estaría formada por resistores de distinta naturaleza.

4.4.1.2 Conductividad eléctrica en función de la temperatura de composites de Si_3N_4 /GNPs

La conductividad eléctrica se determinó en el rango 300 – 600 K, en aire mediante medidas DC para σ_{\perp} y medidas AC para σ_{\parallel} . Una vez enfriadas las muestras se realizaba una medida a temperatura ambiente para comprobar si éstas habían experimentado alguna modificación después del calentamiento. Como se muestra en la tabla 4.5, no se observaron diferencias significativas en la conductividad antes y después del calentamiento, por lo que se puede afirmar que las nanoplaquetas no se alteran en este rango de temperaturas.

Tabla 4.5 Conductividad térmica a temperatura ambiente antes ($\sigma_{dc\perp 1}$) y después ($\sigma_{dc\perp 2}$) de realizar las medidas con temperatura.

Contenido GNP (vol.%)	$\sigma_{dc\perp 1}$ ($S\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{dc\perp 2}$ ($S\text{cm}^{-1}$)
11.3	0.12	0.13
14.0	2.90	2.94
16.7	9.08	9.30
20.6	20.2	20.6
24.4	41.1	39.3

En la figura 4.19 se muestra para todos los composites la conductividad eléctrica en la dirección perpendicular al prensado y su dependencia funcional del tipo $T^{-1/3}$, que puede ajustarse a la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-BT^{-1/3}) \quad (4.7)$$

siendo σ_0 una constante y B el parámetro de salto ("hopping").

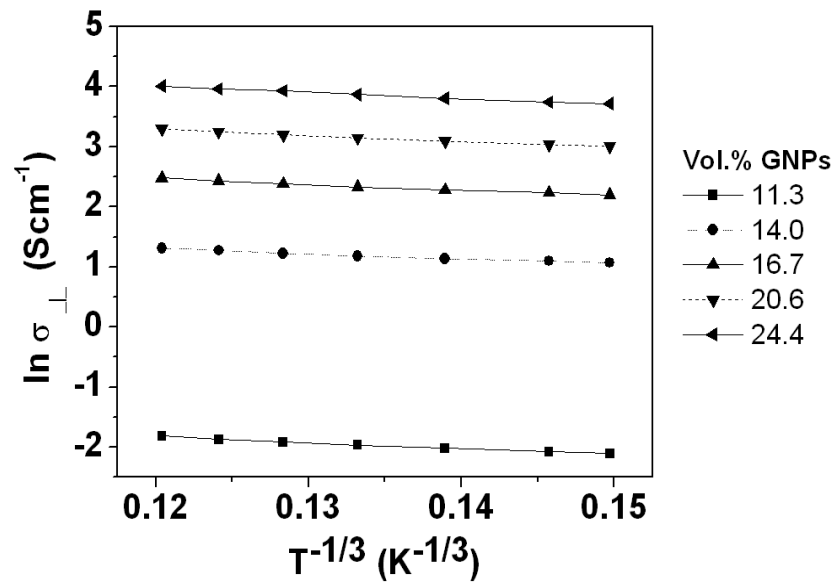


Figura 4.19 Ajuste de la conductividad eléctrica, en la dirección perpendicular al prensado, a un modelo tipo rango variable utilizando la ecuación 4.7.

El tipo de comportamiento descrito por la ecuación 4.7 y dependiente de $T^{-1/3}$ se ha observado en el caso de monocapas de óxido de grafeno reducidas en una solución de hidracina a 80 °C durante 24 h, en cuyo plano se ha sugerido una conductividad por saltos de rango variable (VRH, variable range hopping) entre las zonas cristalinas del material [34]. Si bien las nanoplaquetas utilizadas son distintas al óxido de grafeno reducido, de la observación de los espectros Raman de las nanoplaquetas antes y después de la sinterización por SPS y la relación de intensidades I_D/I_G , se puede concluir que el material tiene un cierto grado de desorden asociado y que el tamaño de los dominios gráfiticos (L_a obtenida por la ecuación 1.2) cambia de 88 nm para el polvo de GNPs a 54 nm al medir las GNPs en los materiales compuestos, por lo cual el proceso de SPS si bien no daña las nanoplaquetas puede inducir pequeños cambios en este sentido.

El parámetro B de hopping estimado es de $9.5 \pm 0.5 \text{ K}^{-1/3}$, se encuentra en el mismo orden que el que se puede calcular a partir de los datos de Fan y colaboradores para composites de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GNP}$ [29], de $\sim 5.5 \text{ K}^{-1/3}$, y es menor que el reportado para el óxido de grafeno reducido, $\sim 55 \text{ K}^{-1/3}$ ($V=100 \text{ mV}$) [37]. Los valores bajos de B podrían relacionarse con una menor fracción de defectos comparados con el óxido de grafeno reducido.

Para la orientación paralela al prensado (Fig. 4.20), la σ de contenidos del 11.3 vol.% de GNP muestra una dependencia similar a la observada en la dirección perpendicular con $B= 9.5$; sin embargo, para los contenidos más altos (20.6, 24.4 vol. %), esta dependencia se invierte. Este comportamiento parece indicar un cambio de mecanismo de conducción producido por el aumento de conectividad en la dirección paralela al prensado y posiblemente por un mayor papel de la fase en borde de grano entre las GNP y el Si_3N_4 , si bien una explicación de este cambio requeriría una investigación más profunda.

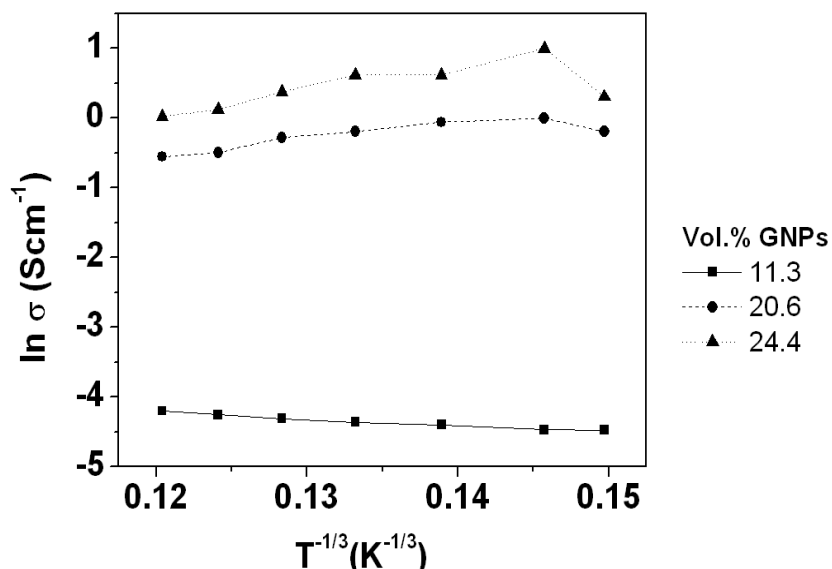


Figura 4.20 En la dirección paralela al prensado, la conductividad eléctrica en función de la temperatura solo se puede ajustar a la ecuación 4.7 para bajos contenidos.

4.5 Conductividad eléctrica de los materiales con plaquetas y nanocintas de rGO.

Ya se ha mostrado fehacientemente que se pueden alcanzar altos valores de conductividad eléctrica en materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNPs}$ introduciendo contenidos relativamente bajos de nanoplaquetas ($\geq 7\%$), sin embargo estos contenidos podrían reducirse aún más mediante el uso de nanoestructuras más exfoliadas. El óxido de grafeno, por su fácil exfoliación y dispersabilidad, podría mejorar por tanto la conectividad en los composites con respecto a los materiales con GNP estudiados. Para comprobar la hipótesis se seleccionaron tres muestras con contenidos en volumen de rGO del 1, 3 y 5 % y se midió la conductividad eléctrica en ambas direcciones siguiendo el mismo método que para las GNP, y para el caso de las nanocintas se escogieron los mismos contenidos pero solo se midió en la dirección perpendicular al prensado.

Para ambos materiales (rGO y nanocintas) la muestra con un 1.5 vol.% presentó una alta resistencia y no fue posible determinar su conductividad, mientras que las otras

dos composiciones ya conducían como se puede ver por los datos reflejados en la tabla 4.6. La formación de una red percolada para contenidos que antes no se habían podido medir confirma los beneficios de introducir material más exfoliado.

Para las muestras que contenían rGO, de nuevo σ_{\perp} es superior a $\sigma_{//}$ y se produce un incremento de más de 10 órdenes de magnitud en la conductividad en relación al Si_3N_4 ; por otro lado, σ_{\perp} es similar a la que tendrían composites con 11 y 15 vol.% de GNPs.

Tabla 4.6 Conductividad eléctrica a temperatura ambiente en las direcciones perpendicular y paralela al prensado de los composites con rGO y nanocintas.

Contenido (vol.%)	rGO		Nanocintas
	σ_{\perp} (Scm^{-1})	$\sigma_{//}$ (Scm^{-1})	σ_{\perp} (Scm^{-1})
4.3	0.97	0.01	3.1×10^{-3}
7.2	6.93	0.19	0.02

En el caso de los materiales con rGO se ha realizado un ajuste a la ecuación de medios efectivos utilizando valores de conductividad del rGO extraídos de la literatura, con la salvedad del escaso número de puntos experimentales, para dar una estimación del volumen crítico de percolación en los composites. La conductividad eléctrica del óxido de grafeno reducido varía en un amplio rango dependiendo del método de reducción utilizado, ya sea químico, térmico o una combinación de ambos, de modo que para fijar el valor de σ_h y mantener como parámetros de ajuste V_{hc} y t , se ha hecho una recopilación de datos de la literatura, como se muestra en la tabla 4.7, observándose un margen amplio de valores (8.0×10^{-2} - $5.7 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$) en consonancia con esta diversidad de los métodos de reducción. Se puede ver cómo los valores más altos se han obtenido sometiendo las muestras de óxido de grafeno a altas temperaturas. Por otro, lado Fan y colaboradores reportaron para composites de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ sinterizados a 1300°C por SPS un valor de σ_h de $9.7 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ ajustando los resultados a la ecuación 4.6 [35]. En nuestro caso, la reducción se produce térmicamente a elevadas temperaturas (~ 1600

°C), por lo que de acuerdo con los datos de rGO y de los composites de Al_2O_3 -rGO se ha escogido para σ_h el rango entre 10^3 a 10^4 Scm^{-1} .

Tabla 4.7 Conductividad eléctrica de muestras de óxido de grafeno reducidas por distintos métodos.

Tratamiento del GO	$\sigma (\text{Scm}^{-1})$	Ref
Hidrazina	0.079	[36]
Hidrazina	0.5-2	[37]
Hidrazina	19	[38]
Hidrazina	72	[39]
LR	47	[38]
Vitamina C	77	[39]
Acido hialurónico	298	[39]
300 °C	22	[38]
900 °C	245	[38]
1100 °C	727	[39]
Hidrazina +300 °C	892	[38]
Hidrazina +1500-2700 °C	$2.18\text{-}5.77 \times 10^3$	[36]

Se han probado ajustes con tres valores en dicho intervalo y las gráficas obtenidas se pueden ver en la figura 4.21. De acuerdo con los resultados del ajuste, el rango para V_{hc} estaría entre 1.7 y 3 vol. %, y probablemente más cerca del límite inferior de este intervalo dada las características de presente rGO. Este valor de percolación representa una reducción de un 70 % del límite de percolación de los composites con GNPs.

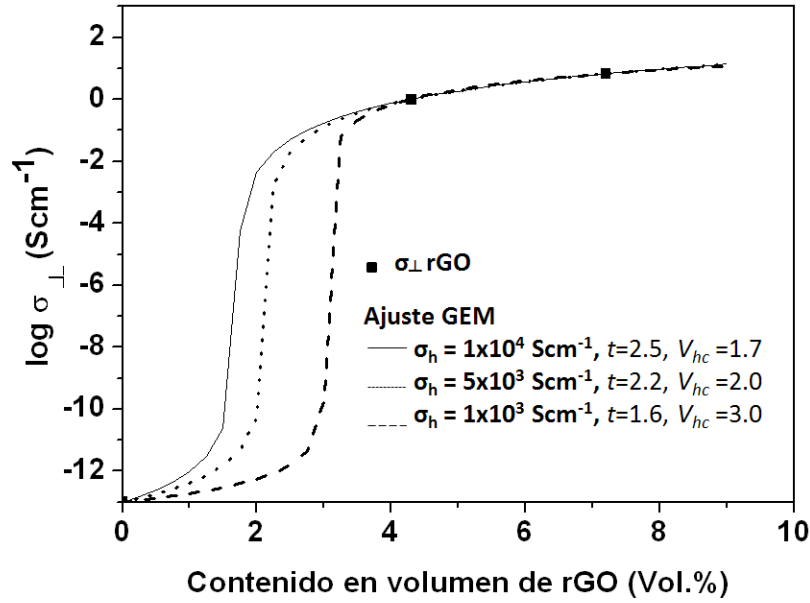


Figura 4.21 Ajuste de la ecuación general de medios efectivos (4.5) a las medidas de conductividad eléctrica de composites con rGO, en la dirección perpendicular al prensado, variando σ_h entre 1.0×10^3 - $1.0 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$.

No se han encontrado referencias sobre el valor de σ_h en la dirección perpendicular al plano de grafeno, para apilamientos de varias hojas como por ejemplo de papel de rGO, que sirvieran para llevar a cabo el mismo procedimiento con las medidas de $\sigma_{//}$, pero se ha supuesto un valor máximo de $1.0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ ligeramente inferior que el que resultaba al ajustar las medidas de las muestras con GNPs ($4.6 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$). Tomando este σ_h , se obtiene $V_{hc} = 3.4 \text{ vol.}\%$ y $t = 1.94$. Comparado con las GNPs, el parámetro t presenta valores relativamente cercanos en las dos orientaciones de medida lo que podría estar relacionado con la menor rigidez de las nanoplaquetas de rGO entre los granos cerámicos, McLahalan y colaboradores obtuvieron valores de t entre 2.77-2.21 para un composite de SWCNT/Poliamida [40].

En cuanto al comportamiento en función de la temperatura no se han obtenido datos concluyentes que aporten información sobre el mecanismo de transporte de carga porque, a diferencia de los materiales con GNPs, en la dirección perpendicular al prensado y en la dirección paralela a bajos contenidos de nanoplaquetas, los dos composites de rGO estudiados difícilmente se ajustan a la dependencia de tipo $T^{-1/3}$,

esperada para el óxido de grafeno reducido ($R^2 \sim 0.74$); más bien pareciera que siguen variando los caminos de conductividad por pequeños cambios en el material reducido.

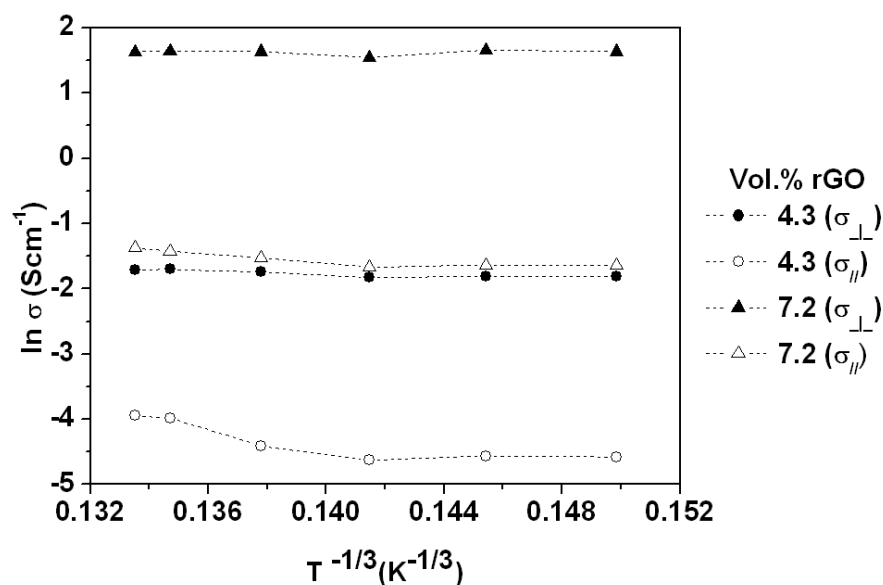


Figura 4.20 No se observa estabilidad en la conductividad eléctrica medida entre la temperatura ambiente y 150 °C.

Como explican Krishnam y colaboradores [41], el óxido de grafeno es inestable térmicamente, y durante los tratamientos de reducción a distintas temperaturas alrededor de un 10 % de la fracción de material con hibridización sp^3 se oxida completamente hasta formar CO_2 dejando una red con vacantes de carbono que reducen la conductividad eléctrica comparada con la del grafeno prístino. Al realizarse las medidas en aire, esta inestabilidad podría hacerse patente en las áreas de material gráfítico que no han sido completamente reconstruidas mediante el proceso de SPS, contribuyendo tanto la temperatura a la que se somete la muestra así como la corriente que se está haciendo pasar a través de la misma. La modificación de nanotubos debida a oxidación por calor de Joule provocada por alta densidad de corriente ha sido previamente reportada [42-43], y siendo el rGO menos cristalino que los nanotubos sería más susceptible a sufrir estos cambios. De hecho también se ha observado la reducción reversible de multicapas de óxido de grafeno (30-60 nm) a temperatura ambiente mediante un estímulo eléctrico de ± 2.5 V [44].

Finalmente, en lo que respecta a las medidas de composites con nanocintas reducidas de óxido de grafeno; los resultados muestran, comparando el mismo contenido, una conductividad dos órdenes de magnitud inferior a la de los materiales con rGO (tabla 4.6).

La conductividad eléctrica obtenida a partir de los datos de Kosynkin y colaboradores [45] para nanocintas fabricadas por oxidación de MWCNT, reducidas con hidrazina, corresponde a ~ 36 S/cm (300 nm de ancho x 10 nm de espesor x 500 nm entre los contactos), valor que se encuentra en el rango de conductividad observado para el rGO reducido por métodos químicos (tabla 4.7). Es de esperar que este valor también aumente debido al proceso de SPS, sin embargo, la baja conductividad obtenida en los composites puede reflejar algunos factores:

- i) La mayor relación borde/superficie que poseen las nanocintas y por ello una influencia más notable de las zonas menos recuperadas durante la sinterización. (Adicionalmente las dimensiones del material de partida se pueden reducir más durante el procesamiento de los composites). Esto se observa claramente en los espectros Raman promedio de la figura 3.10 b) donde el composite con nanocintas presenta la banda *D* más intensa y el tamaño de dominio *L_a* que se obtiene para la relación *D/G* de dicho espectro es ~ 30 nm.
- ii) La presencia de mayores resistencias de contacto entre nanocintas y entre los nanotubos que aún hayan quedado parcialmente abiertos. Las altas resistencias de contacto nanotubo-nanotubo son uno de los elementos que limitan el desarrollo de dispositivos electrónicos como los films conductores flexibles [46].

Al igual que con los materiales compuestos de rGO, la conductividad eléctrica de los materiales con nanocintas presentó inestabilidad con la temperatura, por razones similares de incompleta recuperación de la red cristalina durante la reducción, lo cual exige un estudio más profundo de la relación con las condiciones de medida para brindar datos reproducibles, sin embargo, no por ello se debe restar importancia frente a los otros materiales de la familia de Si_3N_4 /nanoestructuras de carbono, ya que se consigue también a bajos contenidos proveer del carácter conductor a los composites.

La figura 4.21 sirve como guía para comparar la conductividad eléctrica obtenida con las nanoplaquetas y nanocintas de grafeno y se incluyen valores encontrados en la literatura para Si_3N_4 con nanotubos de carbono [47]. Como se puede ver, las nanoplaquetas y nanocintas de grafeno dependiendo de su método de síntesis, contenido y la calidad de la reducción pueden variar la conductividad de los composites en 4 órdenes de magnitud siendo ésta una ventaja en preparación de materiales con propiedades a medida.

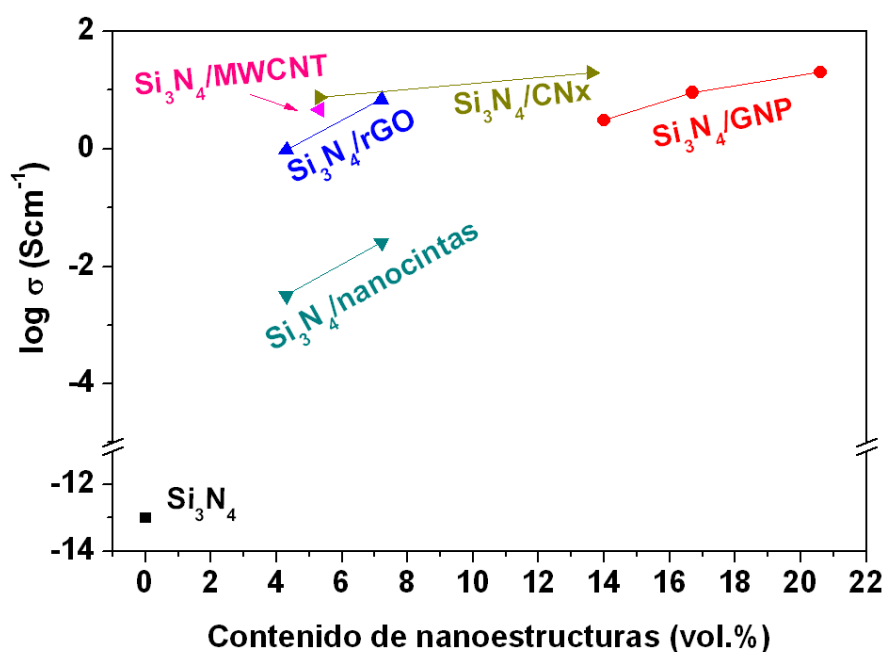


Figura 4.21 Conductividad eléctrica de materiales compuestos de Si_3N_4 con en función del contenido de distintos tipos de nanoestructuras de carbono. La matriz de Si_3N_4 tiene en todos los casos la misma proporción de aditivos 2 % en peso de Al_2O_3 y 5 % en peso de Y_2O_3 . Los datos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MWCNT}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNx}$ están tomados de [47]. CNx: nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

Referencias del Capítulo 4

- [1] S. L Shindé, J. S Goela. *High thermal conductivity materials*. (2004) Springer.
- [2] N Chasserio, S Guillermet-Fritsch, T Lebey, S Dagdag. *Ceramic substrates for high temperature electronic integration*. J Electr Mater (2009) 38, 164-174.
- [3] K. W Schlichting, N. P Padture, P. G Klemens. *Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia*. J Mater Sci (2001) 36, 3003-3010.
- [4] K Hirao, K Watari, H Hayashi, M Kitayama. *High thermal conductivity silicon nitride ceramic*. MRS Bulletin (2001) 451-455
- [5] G. Petzow, M. Herrmann. *Silicon nitride ceramics*. High Performance Non-Oxide Ceramics II (2002) 102, 47-167.
- [6] Y Zhou, H Hyuga, D Kusano, Y Yoshizawa, K Hirao. *A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity*. Adv Mater (2011) 23, 4563-4567.
- [7] R Bhatt. *Silicon carbide fiber reinforced silicon nitride composites* en Handbook of ceramic composites (2005) Springer.
- [8] J Dusza, R Danzer, R Morrell, G D Quinn. *Observation of thermophysical and tribological properties of CNT reinforced Si_3N_4* . Key Eng Mater (2009) 409, 354-357.
- [9] A A Balandin, S Ghosh, W Bao, I Calizo, D Teweldebrhan, F Miao, C N Lau. *Superior thermal conductivity of single layer graphene*. Nano Lett (2008) 8, 902-907.
- [10] P. Miranzo, E. García, C. Ramírez, J. González-Julián, M. Belmonte and M. Isabel Osendi. *Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures*. J. Eur.Ceram. Soc., 32 (8) (2012).1847-1854.
- [11] P. Rutkowski, L. Stobierski, G. Górny. Thermal stability and conductivity of hot-pressed Si_3N_4 graphene composites. J Therm Anal Calorim, Doi 10.1007/s10973-013-3565-6.
- [12] E. García, R. Martínez, M. I. Osendi, P. Miranzo. *Método del “Pulso Láser” para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos*. Bol Soc Esp Ceram Vidrio (2001) 40, 289-294.
- [13] J. González Julián. *Desarrollo de materiales compuestos de nitruro de silicio conteniendo nanotubos de carbono: nuevas funcionalidades y aplicaciones*. Tesis doctoral. Instituto de Cerámica y Vidrio (2012).
- [14] K Tsukuma, M Shimada, M. Koizumi. *Thermal conductivity and microhardness of Si_3N_4 with and without additives*. Ceram Bull (1981) 60, 910-912.
- [15] Y Okamoto, N Hirosaki, M Ando, F Munakata, Y Akimune. *Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride*. J Mater Res (1998) 13, 3473-3477.

- [16] S. W Lee, H. B Chae, D. S Park, Y. H Choa, K Niihara, B. J Hockey. *Thermal conductivity of unidirectionally oriented Si_3N_{4w}/Si_3N_4 composites*. J Mater Sci (2000) 35 4487-4493.
- [17] C Wang, X Pan M Rühle, F Riley, M Mitomo. Review: Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. J Mater Sci (1996) 31, 5281-5298.
- [18] K Hirao, K Watari, M. E Brito, M Toriyama, S Kanzaki. *High thermal conductivity in silicon nitride with anisotropic microstructure*. J Am Ceram Soc (1996) 79, 2485-2488.
- [19] D. W Richerson. *Modern Ceramic Engineering*. (2005) Taylor&Francis.
- [20] S Ghosh, W Bao, D L Nika, S Subrina, E Pokatilov, C N Lau, A A Balandin. *Dimensional crossover of thermal transport in few layer graphene*. Nature Materials (2009) 9, 555-558.
- [21] W D Kingery, H K Bowen, D R Uhlmann. *Introduction to ceramics*. (1976) John Wiley & Sons.
- [22] A de Pablos, M I Osendi, P Miranzo. *Effect of microstructure on the thermal conductivity of hot-pressed silicon nitride materials*. J Am Ceram Soc (2002) 85, 200-206.
- [23] T Schwamb, B R Burg, N C Schirmer, D Poulikakos. *An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures*. Nanotech (2009) 20, 405704
- [24] C. Ramírez, F. M. figueiredo, P. Miranzo, P. Poza, M .I. Osendi. Graphene nanoplatelet / silicon nitride composites with high electrical conductivity. CARBON (2012) 50, 3607-3615.
- [25] I. Khan, M. Zulfequar. *Structural and electrical characterization of sintered silicon nitride*. Mater Sci App (2011) 2, 739-748.
- [26] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham. *Electrical resistivity of composites*. J Am Ceram Soc (1990) 73, 2187-2203.
- [27] A Celzard, J F Mareché, G Furdin, S Puricelli. *Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths*. J Phys D: App Phys (2000) 33, 3094-3101.
- [28] L Edman, B Sundqvist, E McRae, E Litvin-Staszewska. *Electrical resistivity of single-crystal graphite under pressure*. Phys Rev B (1998) 57, 6227-6230.
- [29] Y Fan, L Wang, J Li, J Li, S Sun, F Chen, L Chen, W Jiang. *Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites*. CARBON (2010) 48, 1743-1749.
- [30] J González-Julián, Y Iglesias, A C Caballero, M Belmonte, L Garzón, C Ocal, P Miranzo, M I Osendi. *Multi-scale electrical response of silicon nitride/ multi-walled carbón nanotubes composites*. Comp Sci Tech (2011) 71, 60-66.
- [31] C Ramírez, L Garzón, P Miranzo, M I Osendi, C Ocal. *Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelet/silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy*. Carbon (2011) 49, 3873–3880.

- [32] E J Garboczi, K A Snyder, J F Douglas, M F Thorpe. *Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids*. Phys Rev E (1995) 52, 819-828.
- [33] I Balberg. *Tunnelling and nonuniversal conductivity in composite materials*. Phys Rev Lett (1987) 59, 1305-1308.
- [34] A B Kaiser, C Gómez- Navarro, R S Sundaram, M Burghard, K Kern. *Electrical conduction mechanism in chemically derived graphene monolayers*. Nano Lett (2009) 9, 1787-1792.
- [35] Y Fan, W Jiang, A Kawasaki. *Highly conductive few-layer graphene/Al₂O₃ nanocomposites with tunable charge carrier type*. Adv Funct Mater (2012) 22, 3882-3889.
- [36] R Rozada, J I, Paredes, S Villar-Rodil, A Martínez-Alonso, J M D Tascón. *Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two step graphitization*. Nano Res (2013) 6, 216-233.
- [37] C Gómez-Navarro, R T Weitz, A M Bittner, M Scolari, A Mews, M Burghard, K Kern. *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano Lett (2007) 7, 3499-3503.
- [38] H Liu, L Zhang, Y Guo, C Cheng, L Yang, L Jianq, G Yu, W, Hu, Y Liu, D Zhu. *Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications*. J Mater Chem C (2013) 1, 3104-3109.
- [39] X Díez-Betriu, S Alvarez-García, C Botas, P Alvarez, J Sánchez-Marcos, C Prieto, R Menéndez, A de Andrés. *Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films*. J Mater Chem C (2013) 1, 6905-6912.
- [40] D McLachlan, C Chiteame, C Park, K Wise, S Lowther, P Lillehei, E J Siochi, J S Harrison. *AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites*. J Poly Sci B (2005) 43, 3273-3287.
- [41] D Krishnan, F Kim, J Luo, R Cruz-Silva, L J Cote, H D Jang, J Huang. *Energetic graphene oxide: challenges and opportunities*. Nanotoday (2012) 7, 137-152.
- [42] K Molhave, S B Gudnason, A T Pedersen, C H Clausen, A Horsewell, P Boggild. *Transmission electron microscopy study of individual carbon nanotube breakdown caused by joule heating in air*. Nano Lett (2006) 6, 1663-1668.
- [43] C Soldano, S Talapatra, S Kar. *Carbon nanotubes and graphene nanoribbons: potentials for nanoscale electrical interconnects*. Electronics (2013) 2, 280-314.
- [44] O Ekiz, M Urel, H Güner, A K Mizrak, A Dâna. *Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide*. ACS Nano (2011) 5, 2475-2482.
- [45] D V Kosynkin, A L Higginbotham, A Sinitskii, J R Lomeda, a Dimiev, B K Price, J M Tour. *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature Letters (2009) 458, 872-877.

- [46] J Tersoff. *Contact resistance of carbon nanotubes*. Appl Phys Lett (1999) 74, 2122-2124.
- [47] M Belmonte, S M Vega- Díaz, A Morelos-Gómez, P Miranzo, M I Osendi, M Terrones. *Nitrogen dopped CNTs/Si₃N₄ nanocomposites with high electrical conductivity*. J Eur Ceram Soc (2014) 34, 1097-1104.

CAPITULO 5

Propiedades mecánicas

Como se comentó en la sección 1.3, uno de los principales intereses en el desarrollo de materiales compuestos es la reducción del carácter frágil de los materiales cerámicos. Esto se aborda bien mediante un desarrollo idóneo de la microestructura de la cerámica en cuestión, como en el caso del Si_3N_4 texturado, o bien mediante la introducción de segundas fases, como por ejemplo, el óxido de circonio (ZrO_2), que experimenta una transformación de fase expansiva que contribuye al reforzamiento, o fibras de alta resistencia, whiskers y plaquetas que bloquean la propagación de la grieta. Se suele hablar propiamente de materiales compuestos en el caso de adición de segundas fases reforzantes, que además del efecto sobre la tenacidad del material, también pueden modificar otras propiedades (físicas, funcionales y mecánicas) convirtiendo el objetivo del reforzamiento mecánico en una meta que debe integrar todos estos aspectos.

Los trabajos previos sobre el efecto mecánico de nanotubos de carbono en cerámicas (Al_2O_3 y Si_3N_4), han mostrado aumentos de la tenacidad moderados en el caso del Si_3N_4 , y datos dispares en el caso del Al_2O_3 (rango de reforzamiento de 0 a 194 %). Por ello, el hallazgo de la monocapa de grafeno y sus extraordinarias propiedades

mecánicas, entre otras, motivó el planteamiento de la presente tesis. En el inicio, no existía ningún resultado ni estudio reportado en compuestos cerámica/nanoplaquetas de grafeno y, durante estos años, se ha ido desarrollando un volumen notable de datos y conocimiento sobre el tema, del que forman parte significativa los trabajos desarrollados en esta memoria.

5.1 Propiedades elásticas de los materiales

Los materiales cerámicos presentan generalmente un elevado módulo elástico como consecuencia del tipo de enlace, que requiere la aplicación de esfuerzos grandes para desplazar los átomos de sus posiciones de equilibrio. En el régimen elástico la expresión generalizada que incluye los esfuerzos normales de tracción-compresión y de cizalladura (tensor de esfuerzos, σ_{ij}) y las deformaciones correspondientes (tensor de deformaciones ε_{kl}) en distintas direcciones tiene la siguiente forma:

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l c_{ijkl} \varepsilon_{kl} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5.1)$$

Los coeficientes c_{ijkl} son las constantes elásticas. Su número máximo es de 81, pero se reducen en virtud de la simetría de los tensores esfuerzo y deformación; por ejemplo, en el caso de un material isótropo, solo hay dos constantes elásticas independientes [1], el módulo de elasticidad E y el coeficiente de Poisson ν , de ellas se puede obtener el módulo volumétrico K y el módulo de elasticidad transversal o módulo de cizalla G .

La matriz de coeficientes elásticos se puede simplificar en una matriz de 36 elementos mediante el cambio a dos índices c_{mn} ($ij \rightarrow m, kl \rightarrow n$; $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23=32 \rightarrow 4, 31=13 \rightarrow 5, 12=21 \rightarrow 6$), de modo que la ecuación 5.1 queda:

$$\sigma_m = c_{mn} \varepsilon_n \quad (5.2)$$

Y también se suele trabajar con la relación inversa

$$\varepsilon_m = s_{mn} \sigma_n \quad (5.3)$$

donde los coeficientes s_{mn} se denominan coeficientes de flexibilidad. En adelante se tomará la dirección de aplicación de los esfuerzos como se observa en la figura 5.1.

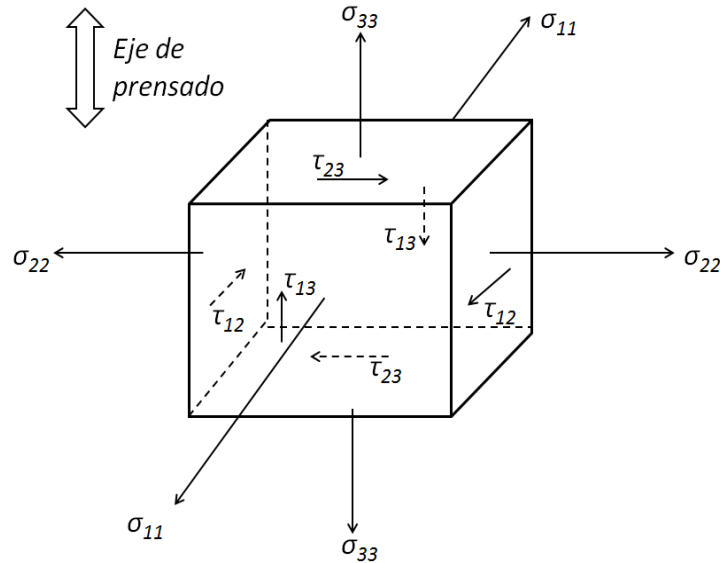


Figura 5.1 Dirección de aplicación de esfuerzos normales y de cizalla con respecto al eje de prensado del SPS.

El módulo de elasticidad se puede determinar mediante distintas técnicas, una de ellas es la indentación instrumentada que además resulta adecuada para muestras pequeñas o bien en forma de capa. En el ensayo de indentación, un cuerpo rígido (idealmente) que puede tener diferentes geometrías ejerce una presión controlada sobre la superficie de un material, obteniéndose una huella. Oliver y Pharr desarrollaron un método para estudiar el rango de recuperación elástica de algunos materiales después de la aplicación de la carga [2] y, de acuerdo con éste, se puede llegar a determinar el módulo de elasticidad a partir de la curva de carga/penetración del indentador.

Dado que las velocidades de propagación de las ondas acústicas longitudinales y transversales en un material están relacionadas con sus constantes elásticas, también se aplican los métodos acústicos (ultrasonidos).

El módulo elástico de los materiales de Si_3N_4 y Si_3N_4 con nanoplaquetas y nanocintas de grafeno se determinó por el método de micro – indentación instrumentada, realizando 10 indentaciones a una carga de 1 kg sobre la superficie perpendicular al eje de prensado (una descripción más detallada de los ensayos y de las ecuaciones de Oliver y Pharr se encuentra en el Anexo de Técnicas Experimentales).

Los resultados se muestran en la tabla 5.1, siendo la tendencia observada de reducción del módulo con relación al Si_3N_4 y con el contenido de nanoestructuras en el material compuesto. La disminución observada al aumentar el contenido de 1.5 vol.% a 4.3 vol.% es del 6 % para los composites con GNPs, y de 9 % y 17 % cuando se utilizan rGO y nanocintas respectivamente.

Tabla 5.1 Módulo elástico de los materiales compuestos y el material monolítico a una carga de 1 kg. El valor es el promedio de 10 indentaciones y su correspondiente desviación típica.

vol. %	SN/GNP	E (GPa)	
		SN/rGO	SN/nanocintas
1.5	309±8	290±5	287±5
4.3	290±4	264±8	239±9
7.2	228±6	200±7	---
Si_3N_4		325±17	

También Kun *et al.* observaron un comportamiento similar en el valor de E para composites de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno sinterizados por HIP a 1700 °C [3], pero en su caso la disminución es más drástica ya que entre los materiales con 1.5 y 4.3 vol. % de nanoplaquetas determinaron una reducción del 37 %.

Generalmente el módulo elástico de un material compuesto con fibras queda acotado entre dos límites aproximados mediante las siguientes ecuaciones [4]:

$$\text{Límite superior } E_c = \Phi E_p + (1 - \Phi) E_m \quad (5.4)$$

$$\text{Límite inferior } E_c = \frac{(E_p E_m)}{[\Phi E_m + (1 - \Phi) E_p]} \quad (5.5)$$

Donde Φ y E_p son la fracción en volumen de la fase reforzante y su módulo elástico respectivamente y E_m el módulo elástico de la matriz.

Para que la reducción en E_c que muestran los datos experimentales se ajustara dentro de estas aproximaciones, se debería asumir un módulo efectivo de las nanoestructuras E_p inferior a 45 GPa (por ejemplo, para el composite con 1.5 vol.% el límite superior es 320 GPa y el inferior 297 GPa). Este valor es bastante menor al reportado para el grafeno (1TPa [5]) y se deben buscar argumentos adicionales que justifiquen este comportamiento.

En particular, un aumento del módulo elástico se ha observado en polímeros con nanoplaquetas de grafeno (en este caso, es un efecto deseado pues aumenta la rigidez de estos materiales, que es bastante inferior a la de las cerámicas) [6]. Incluso se ha llegado a demostrar una dependencia de E con la calidad de la exfoliación de las nanoplaquetas mediante elementos finitos [7], encontrando una disminución del 10 % en la rigidez de un composite de poliacrilonitrilo con nanoplaquetas aglomeradas, frente al material donde las plaquetas estaban homogéneamente exfoliadas y dispersas.

El Si_3N_4 tiene un alto módulo elástico y solo se ha observado su aumento al utilizar whiskers y plaquetas de SiC como fase reforzante. Como en el caso del poliacrilonitrilo, el aumento de la exfoliación de nanoplaquetas de grafeno prístino también incrementa el modulo del composite [3], aunque siempre con valores menores que en el material monolítico. Es razonable esperar que la gama de espesores de las nanoplaquetas obtenida durante la dispersión, y su posterior mezcla con los polvos cerámicos, así como su orientación durante la densificación del composite, ejerza cierta influencia en el valor de E , debido a la anisotropía de las mismas nanoplaquetas (por ejemplo, para el grafito $c_{11}=1$ TPa y $c_{33}=35.5$ GPa [8]), y también tendrían importancia las intercaras con la matriz.

Para investigar más ampliamente la anisotropía, se determinaron, en colaboración con el grupo de H. Seiner (Institute of thermomechanics, Praga), las constantes elásticas del material monolítico y del composite Si_3N_4 / 4.3 vol% de GNPs utilizando la técnica de espectroscopia de ultrasonidos resonante (resonant spectroscopy ultrasound, RSU) [9]. Esta técnica se basa en la obtención de los modos normales de resonancia (espectro de resonancia) de una muestra con una geometría simple y el ajuste teórico utilizando las constantes elásticas. La ventaja frente a otros métodos es que se pueden determinar todos los elementos de la matriz c_{ij} . [10].

Los composites con GNPs son ortotrópicos, pues como se discutió en el capítulo 3 y como se puede ver en la figura 5.2, presentan una orientación preferente de las nanoplaquetas en un plano, siendo equivalentes elásticamente todas las direcciones paralelas a este plano, y por tanto, se pueden definir mediante cinco constantes elásticas independientes (se dice que el material es transversalmente isótropo). El valor de estas constantes obtenido mediante RSU se muestra en la tabla 5.2.

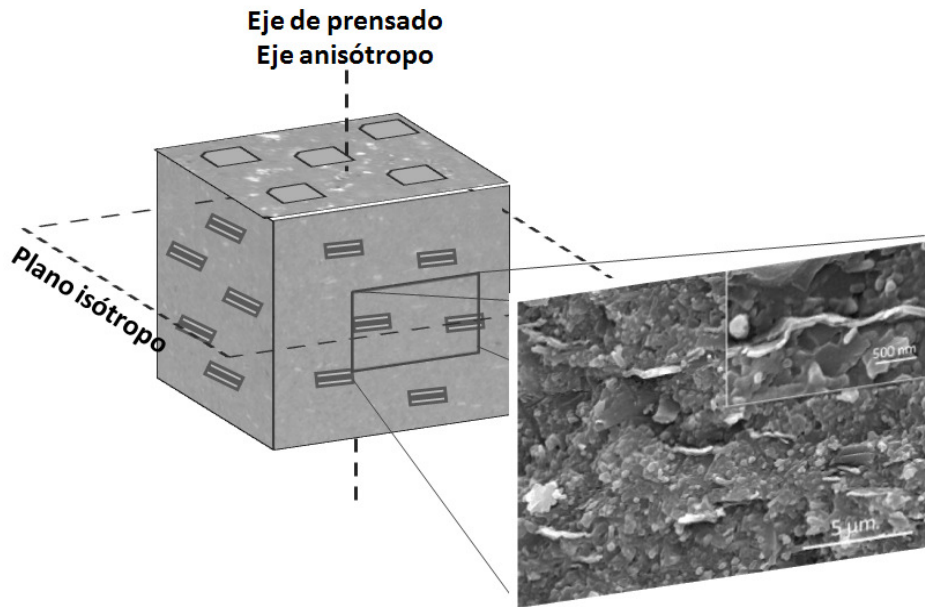


Figura 5.2 Diagrama esquemático de la anisotropía que presentan los materiales con nanoplaquetas debido a la orientación preferente inducida por el prensado, y que permite reducir a 5 el número de constantes elásticas independientes. En la imagen de FE-SEM de la superficie de fractura paralela al eje de prensado de un material con 4.3 vol. % de GNPs se observa claramente esta alineación.

Tabla 5.2 Constantes elásticas determinadas para el Si_3N_4 monolítico y el material con 4.3 vol.% de GNPs, mediante la técnica de RSU. $c_{22}=c_{11}$, $c_{23}=c_{13}$, $c_{55}=c_{44}$ y $c_{66}=(c_{11}-c_{12})/2$ [9]

	Si_3N_4	SN/4.3GNP
c_{11} (GPa)	396.2±0.4	368.2±0.8
c_{12} (GPa)	----	120.0±1.3
c_{13} (GPa)	----	108.4±0.8
c_{33} (GPa)	----	288.8±0.8
c_{44} (GPa)	128.6±0.4	107.7±0.2
c_{66} (GPa)	----	124.1±1.6

Los módulos elásticos y de cizalla en distintas direcciones se pueden obtener a partir de los elementos de la matriz c_{ij} y de su inversa, la matriz de coeficientes s_{ij} [11]: $E_{11}=1/S_{11}=E_{22}$, $E_{33}=1/S_{33}$, $G_1=(c_{11}-c_{12})/2$, $G_2=c_{44}$, y $G_3=(c_{33}+c_{11}-2c_{13})/4$.

Para el Si_3N_4 $c_{44}=(c_{11}-c_{12})/2$ y entonces,

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 396 & 138 & 138 & 0 & 0 & 0 \\ 138 & 396 & 138 & 0 & 0 & 0 \\ 138 & 138 & 396 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 129 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 129 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 129 \end{pmatrix} GPa$$

$$s_{ij} = \begin{pmatrix} 0.0031 & -0.00080 & -0.00080 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00080 & 0.0031 & -0.00080 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00080 & -0.00080 & 0.0031 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0078 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0078 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0078 \end{pmatrix} GPa^{-1}$$

Para el material compuesto $Si_3N_4/4.3$ GNP,

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 368 & 120 & 108 & 0 & 0 & 0 \\ 120 & 368 & 108 & 0 & 0 & 0 \\ 108 & 108 & 289 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 108 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 108 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 124 \end{pmatrix} GPa$$

$$s_{ij} = \begin{pmatrix} 0.0032 & -0.00079 & -0.00092 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00079 & 0.0032 & -0.00092 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00092 & -0.00092 & 0.0041 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0092 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0092 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0081 \end{pmatrix} GPa^{-1}$$

De acuerdo con estos coeficientes, los valores de módulo elástico (E) y módulo de cizalla (G) son para el Si_3N_4 .

$$E = 324 \text{ GPa}$$

$$G = 129 \text{ GPa}$$

Y para el material compuesto con 4.3 vol.% de nanoplaquetas:

$$E_{\perp} = E_{11} = E_{22} = 309 \text{ GPa}$$

$$E_{//} = E_{33} = 244 \text{ GPa}$$

$$G_1 = 124 \text{ GPa}$$

$$G_2 = 108 \text{ GPa}$$

$$G_3 = 110 \text{ GPa}$$

Siendo G_1 , G_2 y G_3 los módulos de cizalla en las direcciones que se muestran en la figura 5.3.

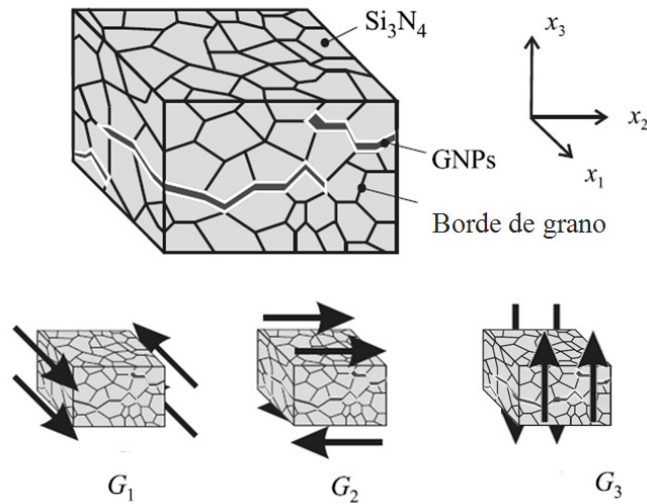


Figura 5.3 Diagrama esquemático de los modos principales de cizalla, con las nanoplaquetas orientadas en el plano formado por los ejes x_1 y x_2 . Modificado de [9]

Estos resultados indican una diferencia del 20 % al comparar los módulos del composite en ambas orientaciones (E_{\perp} y E_{\parallel}) y un decremento del 5 y 24 % con respecto al material monolítico para ambas direcciones, respectivamente. Si se comparan los módulos elásticos con los valores, obtenidos por micro-indentación (tabla 5.1) se puede ver que para el Si_3N_4 los valores son coincidentes, mientras que en el composite con 4.3 vol. % de nanoplaquetas coincide prácticamente con la media de los módulos en las tres direcciones (287 GPa).

También los módulos de cizalla presentan anisotropía pero esta es menor que para el módulo de elasticidad, siendo G_1 un 10 % mayor que G_2 y G_3 . Cuando se compara G_2 con el módulo de cizalla del material monolítico, la reducción experimentada en el composite es del 16%, influido por el bajo G_2 que tendrían las nanoplaquetas (por ejemplo, el grafito posee $c_{44} = 4.5$ GPa [8]) y por la débil unión interfacial entre matriz y refuerzo. El módulo G_1 sin embargo parece estar sobre todo influido por la matriz, ya que ve el borde de las plaquetas, y el módulo G_3 presenta de nuevo valores más bajos y estaría relacionado con su deslizamiento y apertura.

La variación de E en el composite a medida que va cambiando el ángulo con respecto al plano isótropo, se puede aproximar, como se muestra en la figura 5.4, a una elipse.

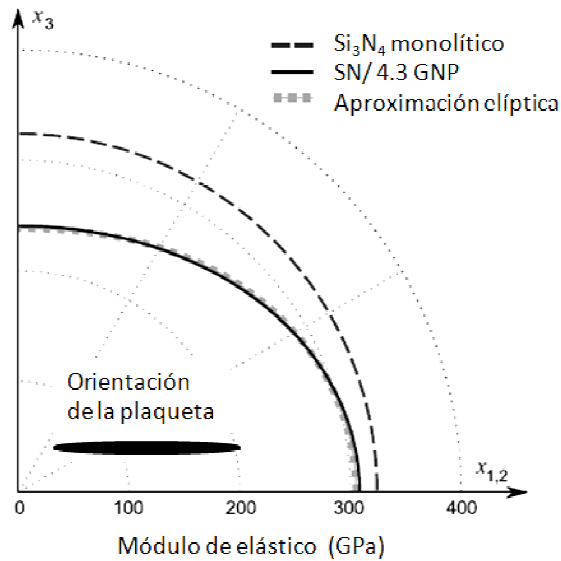


Figura 5.3 La disminución del módulo elástico con respecto al plano isótropo en el material de 4.3 vol% de GNPs se puede aproximar a una elipse donde los semiejes mayor y menor son E_{\perp} y E_{\parallel} .

Este tipo de simetría elíptica en materiales anisótropos se ha relacionado con la presencia de inhomogeneidades en los sólidos como por ejemplo, porosidad orientada [12]. Teniendo esto en cuenta, se han ajustado los resultados obtenidos por indentación en los diferentes composites a una ecuación tipo polinomial que describe descenso que se produce en E en función del volumen de porosidad [13]:

$$(5.6)$$

siendo E_0 el módulo elástico de la matriz, v la fracción volumétrica de nanoestructuras, y a_1 a_2 constantes.

El mejor ajuste de los datos para los composites con GNP se obtiene considerando $a_1= 3.7$ y $a_2=0$, y en el caso de las plaquetas de rGO $a_1= 5.1$ y $a_2=0$, con un R^2 de 0.93 y 0.97 respectivamente. Con esto no se quiere indicar que las nanoplaquetas actúan como porosidad, sino que tanto esta aproximación como la de las ecuaciones 5.4 y 5.5

sirven para mostrar que el alto valor del módulo elástico de las nanoplaquetas en la dirección del plano se atenúa hasta considerarlo muy bajo o nulo.

Una posible explicación de este efecto puede atribuirse a la existencia de micro-ondulaciones en las GNP. En el caso de plaquetas de SiC, cuando un composite es sometido a compresión o tracción en sentido paralelo a las plaquetas, estas no experimentan tensiones adicionales en otras direcciones porque son completamente planas, como se puede ver en la figura 5.5. Por el contrario, aunque las nanoplaquetas de grafeno están mayoritariamente orientadas y constreñidas en la matriz, presentan pliegues y ondulaciones que aumentarían su flexibilidad por ser fácilmente deformables debido a estas ondulaciones.

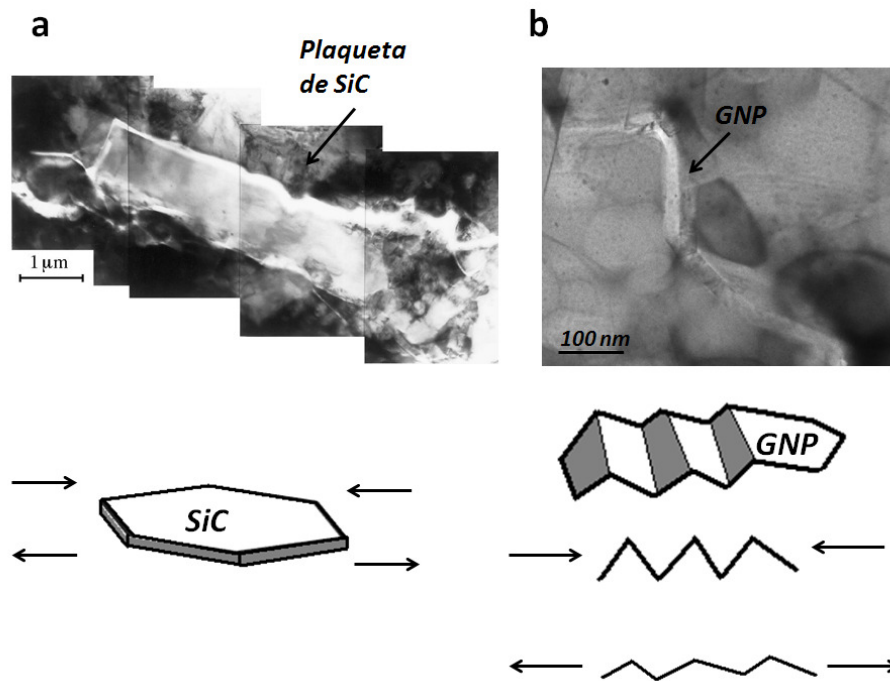


Figura 5.5 Imágenes de TEM de **a)** una plaqueta de SiC en un material compuesto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [14] y **b)** nanoplaqueta de grafeno en un composite de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$. Ambas muestran vistas de canto de las plaquetas. Debajo de cada imagen se ha incluido una figura esquemática que muestra (exagerando el efecto) que la energía invertida en deformar longitudinalmente el composite sería menor para el caso de las GNPs debido a las ondulaciones que presentan las plaquetas al acomodarse entre los granos cerámicos.

Si comparamos el efecto de los tres tipos de reforzante (tabla 5.1) podemos observar que para volúmenes similares de reforzante laminar, la disminución en el valor

del módulo elástico también es parecida, sustentado por el hecho de que las nanoestructuras de carbono presentan la misma tendencia de formación de ondulaciones. Sin embargo, como se observa en la figura 5.6, existen diferencias entre los mismos debido a varios factores como el menor espesor de las rGO y las nanocintas, por lo cual tienden a plegarse más. Además, debido su método de síntesis ambas nanoestructuras son mas defectuosas (mapa de la banda D en Fig. 3.10), por lo que el módulo elástico disminuye, como se ha visto para monocapas de rGO (sería similar para las nanocintas de óxido de grafeno reducido) con un E de 0.25 TPa [15] que es ~25% el del grafeno prístino.

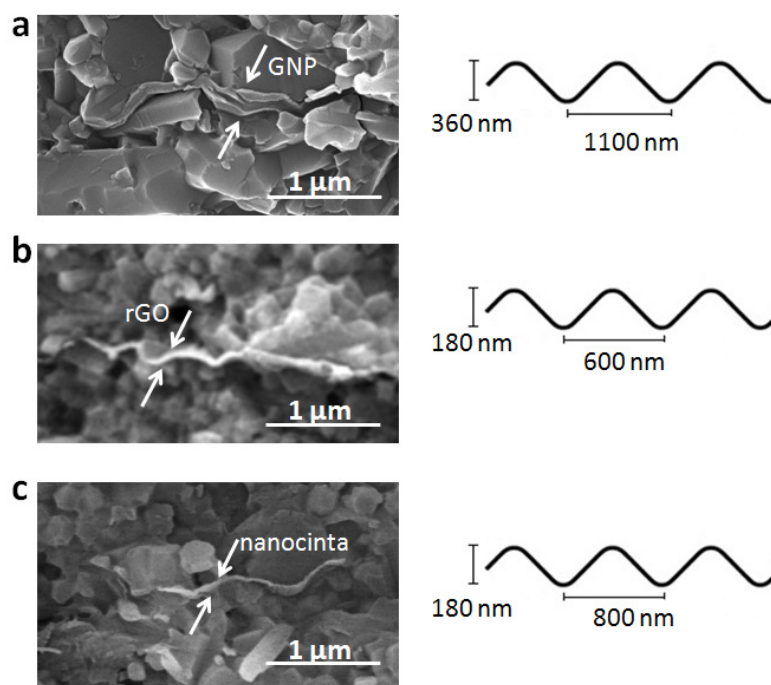


Figura 5.6 Imágenes de FE-SEM de superficies de fractura que muestran la forma ondulada que adquieren las nanoplaquetas y nanocintas debido a la sinterización. A la derecha de cada imagen se ha estimado el tamaño de estas ondulaciones que presenta la nanoestructura. **a)** GNP, **b)** parte de una nanoplaqueta de rGO **c)** parte de una nanocinta.

5.2 Dureza de los materiales

La dureza es una medida de la resistencia a la deformación permanente que, como se describió en la sección anterior, se determina a partir de las dimensiones de una huella de indentación, y se define como la carga aplicada dividida por la superficie de contacto con el penetrador, una vez retirado. Para un indentador Vickers, es:

$$H = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (5.7)$$

donde P es la carga aplicada y d la longitud diagonal de la impresión [16]. Esta ecuación se ha usado para calcular la dureza de los materiales, determinando d mediante microscopía óptica en una serie de 10 huellas, realizadas a una carga de 1 kg sobre la superficie perpendicular al eje de prensado de las distintas composiciones. Los datos se muestran en la tabla 5.3 junto con el contenido de fase β de la matriz de Si_3N_4 , ya que este dato es fundamental a la hora de comparar resultados para distintas muestras.

Tabla 5.3 Micro-dureza de los materiales con varios contenidos de nanoplaquetas y nanocintas. Se indica a la derecha material la proporción de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ de la matriz. Datos de indentación Vickers con una carga de 1 kg. Se incluyen los datos para el material monolítico.

vol.%	SN/GNP	% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	HV_{1kg} (GPa)			
			SN/rGO	% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	SN/nanocintas	% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
1.5	19.6±0.4	63	19.1±0.6	60	22.1±0.3	36
4.3	17.7±0.4	72	15.9±0.3	75	18.2±0.8	37
7.2	16.4±0.5	50	14.6±0.7	68	---	---
Si_3N_4			20.4±0.2 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 63%			

Al igual que ocurría con el módulo elástico, la dureza de los composites disminuye con respecto a la del Si_3N_4 monolítico en función del contenido nanoplaquetas de grafeno, si bien para contenidos del 1.5 vol% los valores se mantienen cercanos (95 %) a los del Si_3N_4 monolítico. Según aumenta el contenido de nanoplaquetas, la disminución es mayor en los materiales con rGO, por ejemplo, los composites con 4.3% vol de GNPs y rGO tienen una H de 17.7 y 15.9 GPa, respectivamente para el mismo contenido de fase

β. Los materiales con nanocintas poseen mayor dureza fundamentalmente porque su contenido de fase más dura (α - Si_3N_4) es más alto, si bien el descenso en dureza al pasar del 1.5 al 4.3 es del 18 %, mayor que en el caso de los otros composites (9 % para GNP y 17 % para rGO) incluso aunque estos tienen una mayor caída de la fase α - Si_3N_4 . También Kvetkova y su grupo observaron una disminución del 5 % en el valor de la dureza al incorporar 1.5 vol. % de nanoplaquetas de grafeno a una matriz de Si_3N_4 [17], y un efecto aún más acusado se ha descrito en materiales de Si_3N_4 con un contenido del 5.3 vol% de MWCNTs, con una reducción de 30 % con respecto al material monolítico [18].

En este sentido, las nanoestructuras de carbono añadidas al material cerámico tendrían una baja dureza, lo cual produce una disminución de esta propiedad en el material compuesto, como referencia podemos considerar HV - grafito ~ 100 MPa y HV-HOPG ~ 300 MPa [8]. La disminución de dureza, al igual que sucede con el módulo elástico, tampoco se ajusta a la regla de las mezclas

$$H_c = (1 - \Phi)H_m + \Phi H_p \quad (5.8)$$

tomando Φ y H_p como la fracción en volumen de la fase reforzante y su dureza y H_m como la dureza de la matriz, ya que si se usa $H_p=100$ MPa, se obtendría para el material con 4.3 vol.% de GNPs un valor de $H_c = 19.5$ GPa, distinto a los 17.7 GPa medidos por indentación.

Al estudiar la pérdida de dureza de materiales de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{CNTs}$, Osendi *et al* argumentaron que la presencia de nanotubos entre los granos del Si_3N_4 podría facilitar la deformación por el deslizamiento entre nanotubos o en la intercara con la matriz [19]. Igualmente las nanoplaquetas de grafeno disminuyen el módulo de cizalla, como se vio en la sección anterior, lo cual produciría un aumento de la deformación a cizalla por deslizamiento de las nano-hojas, y en consecuencia un H_c más reducido que el esperado si se usa la ecuación 5.8 con el valor H_p del grafito.

En el caso de los dos composites con nanocintas, se obtienen, para un mismo contenido, valores de H mayores que con el uso de nanoplaquetas, lo cual indica que domina el efecto del mayor contenido de fase alfa (~ 60%) en la matriz cerámica (se ha medido una diferencia del 17 % en la dureza de Si_3N_4 con 63% de fase α con respecto a

un Si_3N_4 con solo un 12 % de fase α [19]) unido al reducido tamaño de grano con respecto al de los otros composites (d_{50} es 212 nm para el material con 4.3 vol% de nanocintas mientras que en el material monolítico es 325 nm).

5.3 Tenacidad de los materiales

La técnica de indentación Vickers también ha sido ampliamente utilizada para determinar directamente la tenacidad a la fractura (IF, “indentation fracture technique”) en materiales cerámicos, por su simplicidad y economía de muestra. El método se basa en la relación entre la carga y la longitud de las grietas radiales que se forman, idealmente, en las cuatro esquinas de la huella piramidal, para determinar la tenacidad utilizando relaciones del tipo (Evans & Charles, Anstis), que son semi-empíricas ya que están condicionadas por el patrón de grietas que se forma bajo la huella:

$$K_{IC} = \frac{\xi \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} P}{c^{3/2}} \quad (5.9)$$

En esta ecuación E y H son el módulo elástico y la dureza del material, P es la carga aplicada y c la longitud de la grieta radial después de la descarga. El término adimensional ξ se determina generalmente por ajuste con datos experimentales en diferentes cerámicas como en el caso de la ecuación de Anstis. Por el contrario, Miranzo y Moya encontraron una solución analítica para el modelo elastoplástico de la expansión de una cavidad presurizada [20].

Dependiendo de la ecuación que se utilice para estimar K_{IC} por indentación se pueden producir variaciones apreciables en el resultado. Aparte de esta salvedad, el principal problema sería determinar si este método es fiable en estos materiales compuestos, si se cumplen condiciones como obtener un patrón de huella y de grietas radiales simétrico, sin ramificación y sin aparición de grietas laterales, entre otras.

En casi la totalidad de los trabajos sobre materiales cerámicos reforzados con nanoestructuras de carbono, se ha empleado la indentación para comparar la tenacidad del material monolítico y los materiales compuestos, porque ofrece la ventaja de poder

realizar un gran número de ensayos con poco material y, tanto la preparación de las muestras como el ensayo, son simples y rápidos.

Bajo la huella de indentación se forma un complejo campo de tensiones residuales cuya simplificación en el modelo elasto-plástico de expansión de una cavidad esférica no es siempre aplicable cuando existen importantes tensiones de cizalla en las intercaras del composite. Por ejemplo, Wang, Padture y Tanaka [21] observaron la supresión de las grietas radiales en las huellas de indentación Vickers de materiales compuestos de Al_2O_3 con MWCNTs o grafito (10 % en peso), lo que atribuyeron al bajo módulo de cizalla de éstos, que haría que las tensiones producidas bajo el indentador se redistribuyeran hasta impedir que se originaran las grietas, por lo que no recomendaban determinar la tenacidad por esta vía.

En las figuras 5.7 a 5.9 se observan las huellas de indentación Vickers para una carga de 5 kg en muestras de Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNPs}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nanocintas}$. Todas ellas se han realizado sobre la superficie paralela al eje de prensado del SPS: se puede ver claramente que en los materiales compuestos no se genera un patrón simétrico de grietas radiales como el del material monolítico, sino que la longitud de las grietas verticales se reduce, y en el caso del rGO, aparecen múltiples grietas en sentido horizontal. Este fenómeno es mucho más marcado a medida que aumenta el contenido de nanoestructuras. Por estas razones se ha descartado el método de indentación para cuantificar el posible reforzamiento mecánico de los materiales.

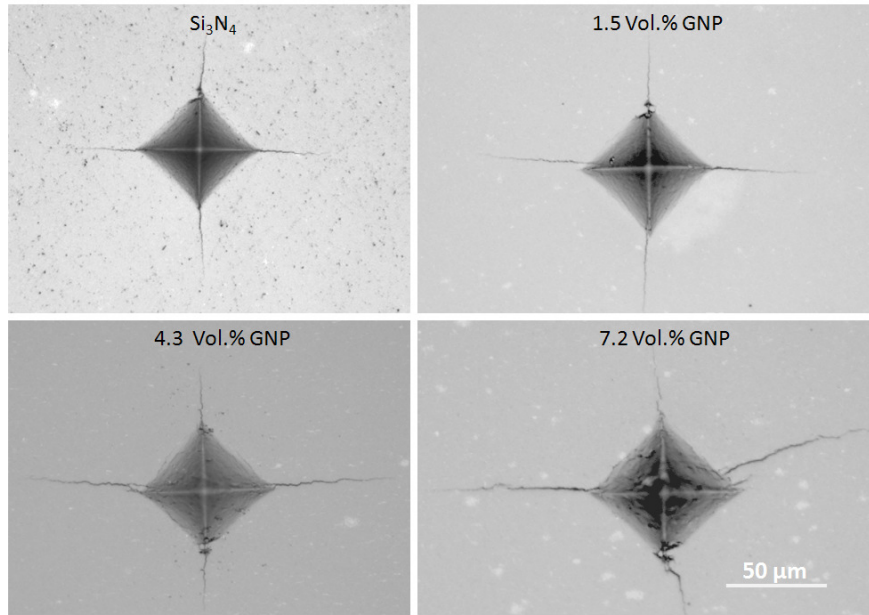


Figura 5.7 Imágenes de microscopía óptica de indentaciones Vickers de 5 kg en la superficie paralela al prensado de materiales de Si_3N_4 con distintos contenidos de GNP. A medida que aumenta el contenido se reduce la longitud de las grietas verticales.

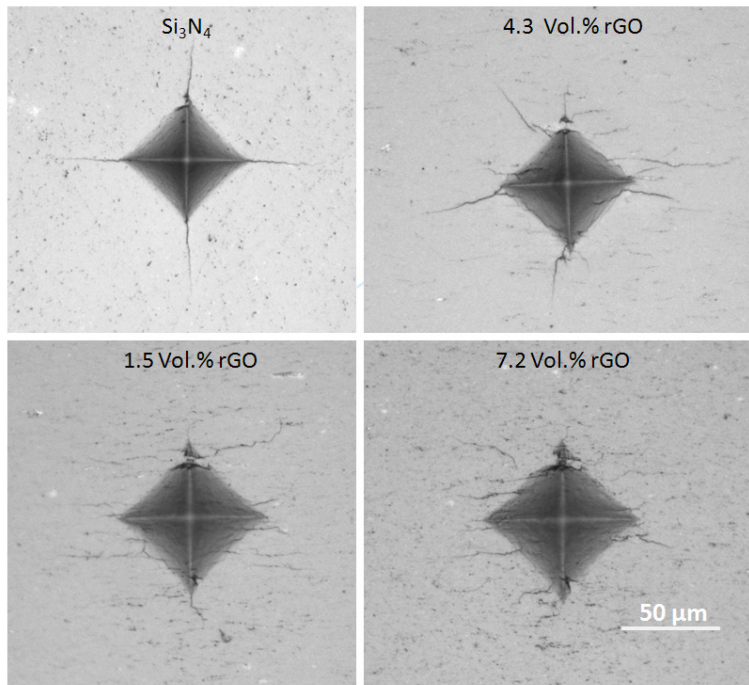


Figura 5.8 Huellas obtenidas de forma similar a las que se observan en la figura 5.6 pero en materiales que contienen nanoplaquetas de rGO. La exfoliación y las dimensiones de este tipo de nanoplaquetas producen un efecto más importante en la desaparición de las grietas radiales.

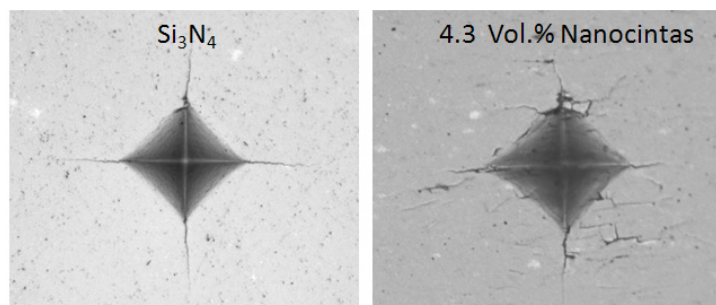


Figura 5.9 La presencia de nanocintas en la matriz de Si_3N_4 también modifica el patrón de grietas que salen de la huella de indentación.

La tenacidad a la fractura de los materiales fue determinada mediante flexión de probetas con pre-grietas superficiales (SCF, “surface crack in flexure”) siguiendo las recomendaciones descritas en la norma ASTM 1421-01b [22]. De cada disco de 20 mm fabricado por SPS, se obtienen 4 barras de dimensiones 14.5 mm x 2 mm x 2.5 mm mecanizadas con discos y muelas recubiertos de partículas de diamante.

La norma estipula que la flexión se debe realizar en cuatro puntos y con determinadas dimensiones, pero debido a la reducida longitud de las barras mecanizadas (~15 mm), se eligió un sistema en tres puntos.

Para asegurar que la adaptación utilizando el ensayo de 3 puntos daba datos fiables, se realizaron ensayos con barras de un material conocido mullita (silicato de aluminio con fórmula, $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) en las mismas condiciones experimentales, y se obtuvo un valor de K_{IC} de $2.1 \pm 0.2 \text{ MPam}^{1/2}$, bastante cercano al obtenido mediante el mismo ensayo en 4 puntos siguiendo estrictamente la norma ASTM ($1.8 \pm 0.1 \text{ MPam}^{1/2}$), y en consonancia con los datos reportados para este material con distintos métodos [23].

El método SCF consiste en introducir un defecto (pre-grieta) en el centro de la superficie a ensayar a tracción mediante una indentación Knoop, apropiadamente alineada con respecto al eje de la barra (Fig 5.10 a), que produce bajo la superficie una grieta semielíptica, como se observa en la figura 5.10 b. En esta imagen se puede ver que hay una zona de unas 30-40 μm que queda deformada por el indentador, y que se

debe eliminar mediante un desbastado suave de la superficie para que no haya tensiones adicionales en el entorno de la grieta. Se prefiere el desbastado al tratamiento térmico, que podría alterar el material. Posteriormente se lleva a cabo el ensayo de flexión en un sistema como el que se muestra esquemáticamente en la figura 5.10 a, con apoyos de acero (con especial cuidado en que el apoyo central quede alineado con la grieta) y utilizando una maquina universal de ensayos (Instron modelo 1114), con control de desplazamiento y velocidad del puente de carga de 0.5 mm/min. La carga se registra de forma continua hasta la rotura de la probeta. Una vez finalizado el ensayo, las superficies de fractura son inspeccionadas en un microscopio óptico para medir la longitud de la pre-grieta.

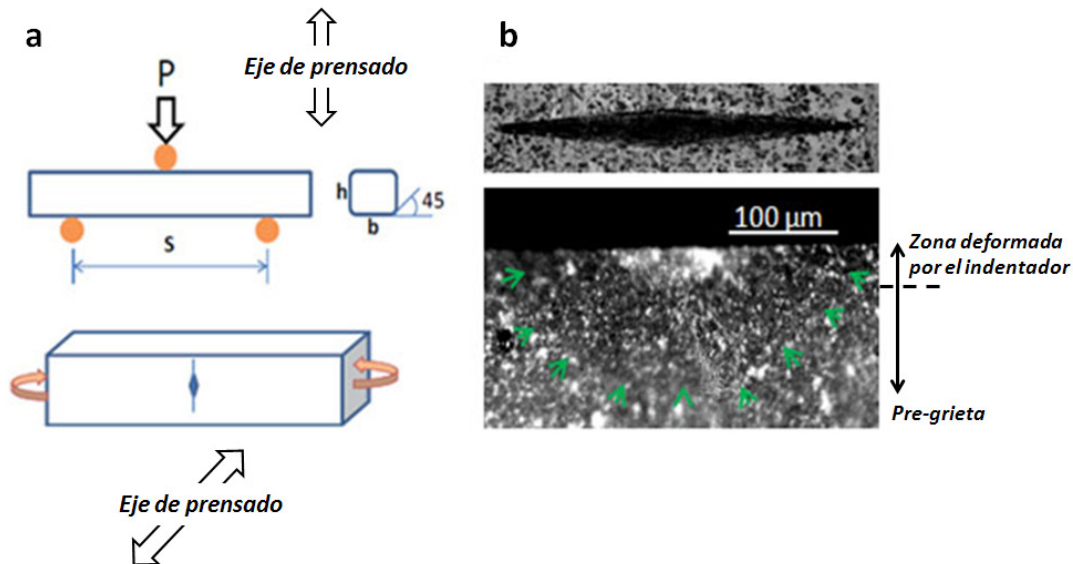


Figura 5.10 a) Diagrama esquemático del ensayo de tenacidad por flexión en tres puntos. Las probetas se deben biselar para evitar el fallo por defectos en las aristas. La indentación Knoop en el centro de la superficie a tracción se debe orientar con la diagonal mayor perpendicular al eje longitudinal de la probeta. **b)** Imágenes ópticas de una huella Knoop y la pre-grieta semi-elíptica que se forma debajo.

Como se muestra en el Anexo de Técnicas Experimentales, la expresión utilizada para calcular el factor de intensidad de tensiones, presenta la siguiente forma:

$$K_I = H\left(\frac{a}{W}, \frac{a}{c}\right) \left[\frac{3PS}{(2BW^2)} \right] \sqrt{\left(\frac{\pi a}{Q(a/c)} \right) F\left(\frac{a}{W}, \frac{a}{c}\right)} \quad (5.10)$$

Donde P es la carga máxima, S es la distancia entre los apoyos, c corresponde a la mitad de la longitud de la grieta, a es la profundidad de la grieta, B es el ancho de la probeta y W su altura. H , Q y F son funciones que dependen de las dimensiones de la probeta y la grieta, y están tomadas de los cálculos de Newman y Raju para el factor de intensidad de tensiones de una probeta con una grieta superficial sometida a flexión [24].

En la figuras 5.11 a 5.13 se pueden ver ejemplos de las pre-grietas formadas en estos materiales, utilizando una carga de indentación de 10 kg aplicada sobre la superficie perpendicular al prensado. La facilidad de identificación de las pre-grietas depende del contenido de nanoplaquetas ya que la superficie de la pre-grieta está toda en foco para contenidos de nanoestructuras de 1.5 vol.% mientras que para mayores contenidos aparecen más regiones desenfocadas por tener mayor rugosidad.

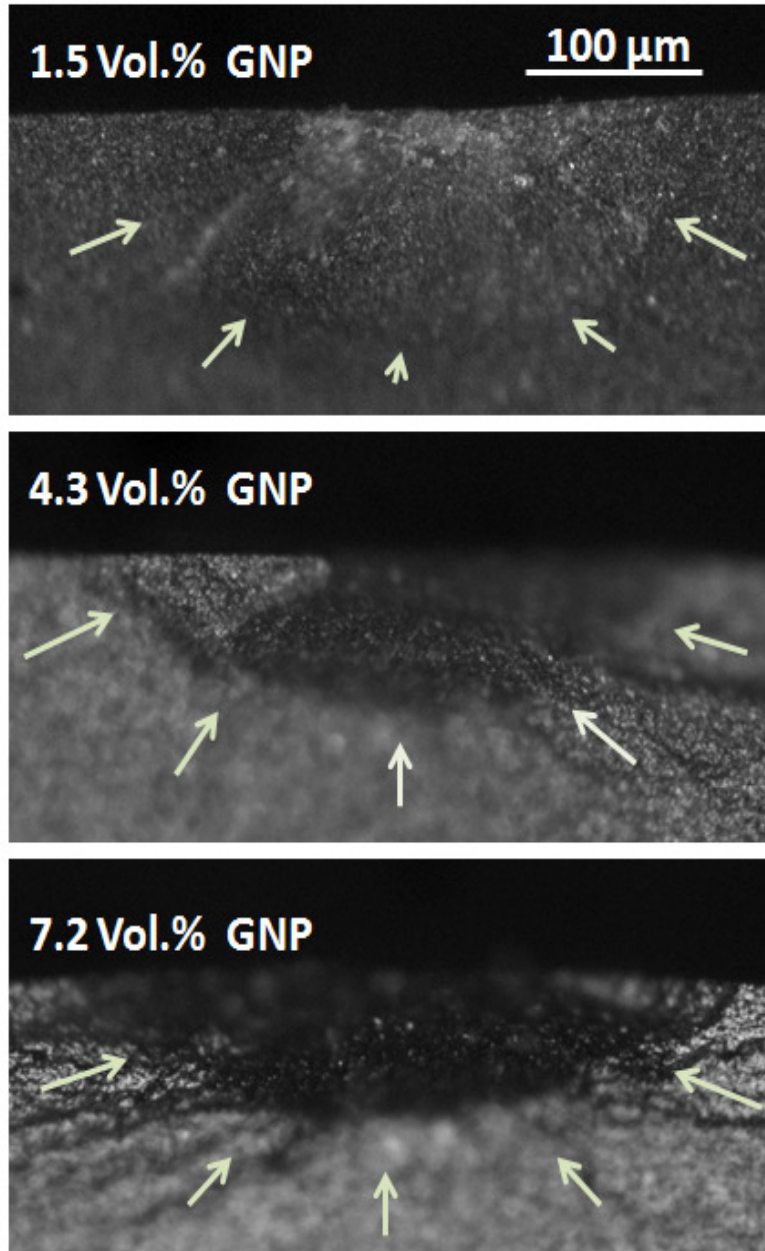


Figura 5.11 Imágenes de microscopía óptica de la pre-grieta formada bajo la indentación Knoop que actúa como defecto inicial en el ensayo de tenacidad, en materiales de Si_3N_4 con distintos contenidos de GNPs.

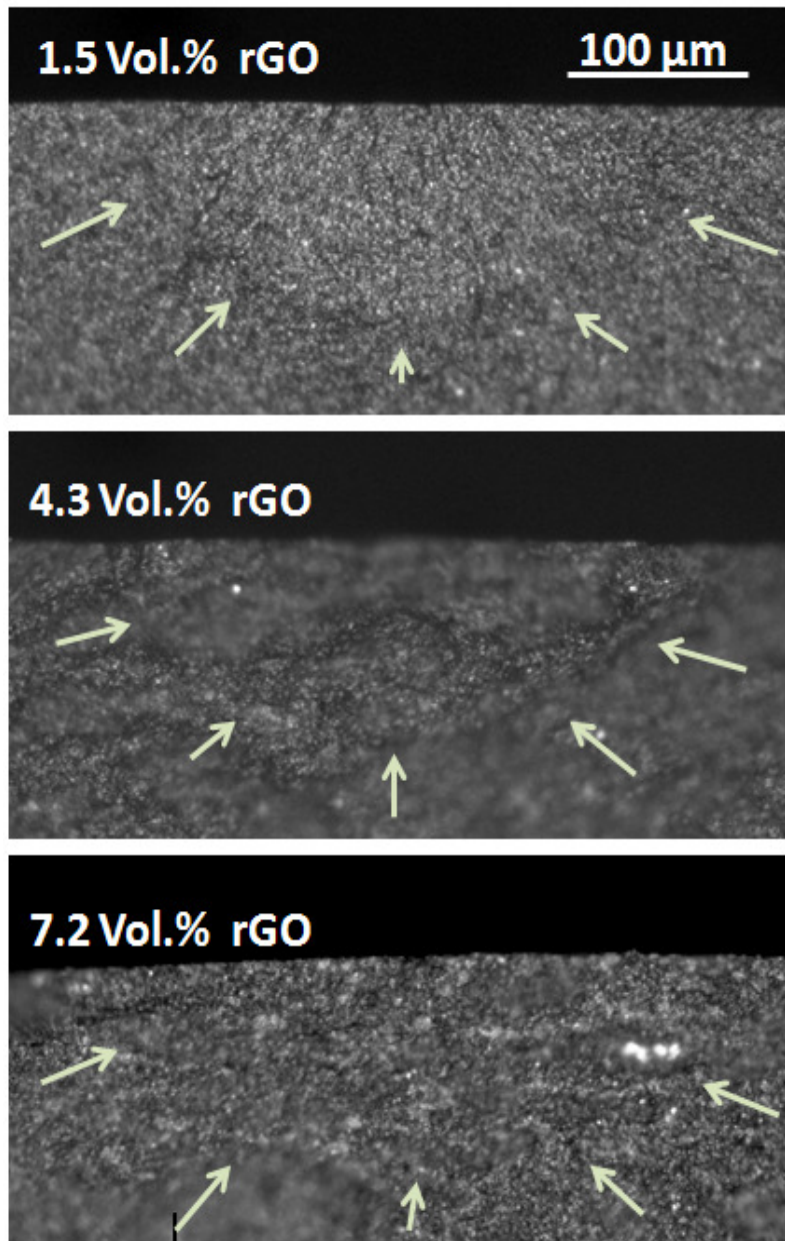


Figura 5.12 Ejemplo de pre-grietas en materiales $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$.

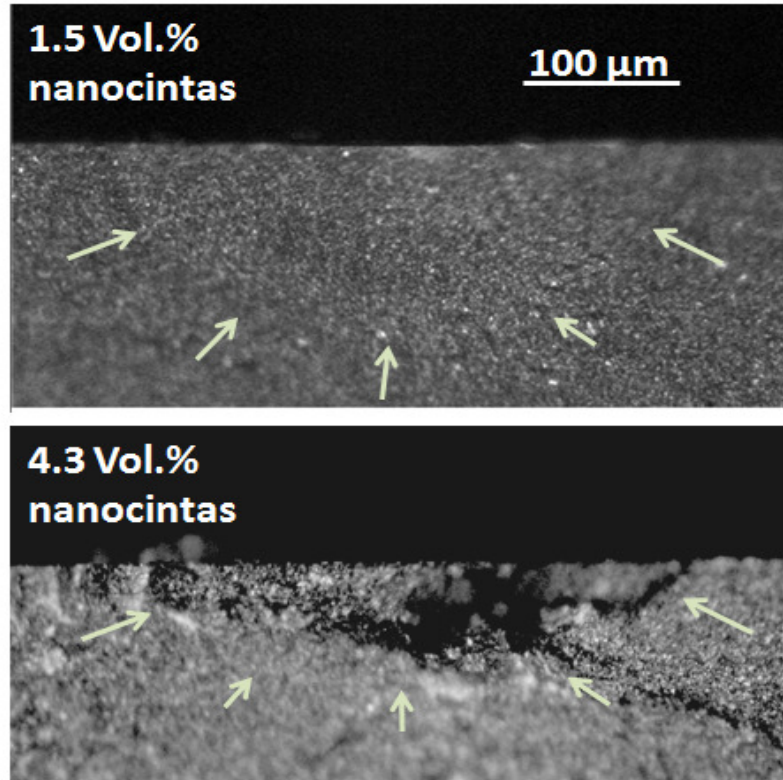


Figura 5.13 Ejemplo de pre-grietas en materiales Si_3N_4 /nanocintas .

Los valores de K_{IC} obtenidos mediante el método SCF, en función del contenido de nanoestructuras, se recogen en las figuras 5.14 a y b. Se consideraron al menos 3 ensayos válidos (en los que la fractura inicia a partir de la indentación). Para la muestra con un contenido del 4.3 vol% de nanocintas solo se pudo conseguir un ensayo válido. La tenacidad de los materiales con nanoplaquetas de grafeno se ha comparado con la del Si_3N_4 monolítico sinterizado a 1625 °C mientras que para los composites con nanocintas, que presentan menor tamaño de grano y transformación, se ha utilizado un material monolítico sinterizado a 1600 °C, con características similares a estas matrices (53% de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$).

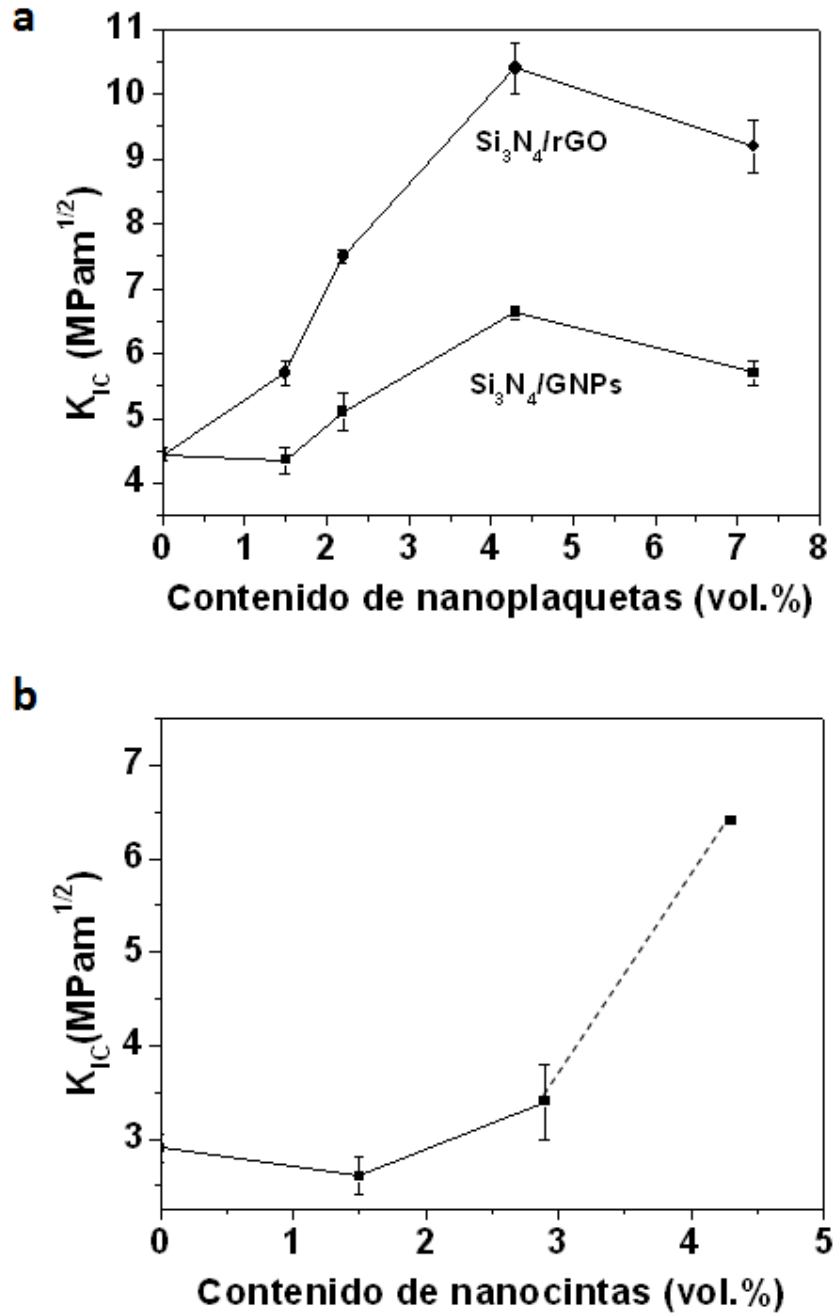


Figura 5.14 a) Tenacidad de fractura de los materiales de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno, comparada con Si_3N_4 monolítico sinterizado a 1625 °C. La variación de contenido de fase β de los composites con el Si_3N_4 de referencia es sólo de $\pm 10\%$ **b)** Tenacidad de fractura de los materiales de Si_3N_4 con nanocintas de grafeno. Debido al bajo contenido de fase β y menor tamaño de grano que exhibían los especímenes, se ha comparado con Si_3N_4 sinterizado a 1600 °C. Se ha incluido el único resultado obtenido con el contenido de 4.3 vol.% de nanocintas.

Los valores de tenacidad obtenidos para el material monolítico sinterizado, tanto a 1600 °C ($2.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) como a 1625 °C ($4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), se encuentran en el rango característico para microestructuras de Si_3N_4 poco texturadas. El K_{IC} para la muestra de Si_3N_4 -1600 es muy similar al reportado por Walker *et al* [25], de $2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (IF, ecuación de Anstis) para un material con 100 % de fase α sinterizado por SPS. Como ejemplo de este rango de tenacidad en función del contenido de fase α , se muestra en la figura 5.14 los resultados para un material de Si_3N_4 con función gradiente (FGM, “functionally graded material”) desarrollado por Belmonte y col. [26], con la misma proporción de aditivos (2A5Y) y sinterizado por SPS a 1650 °C.

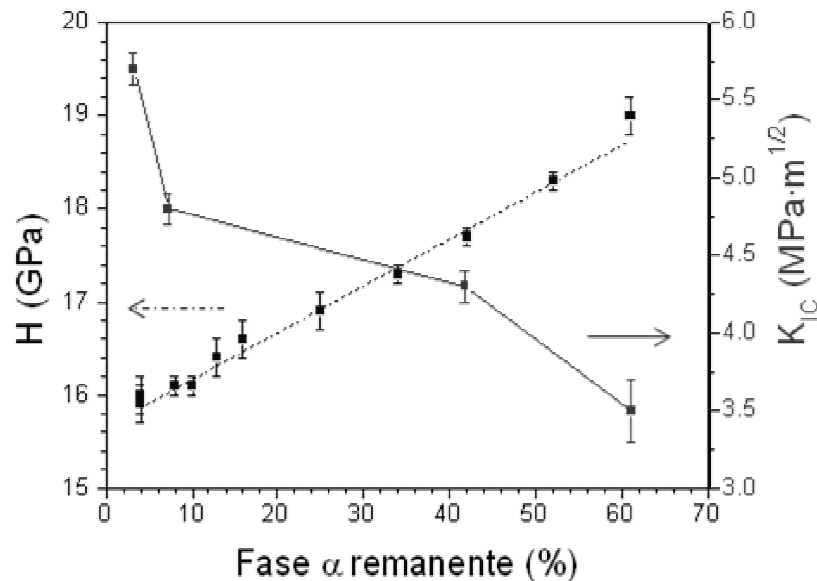


Figura 5.14 Variación de la tenacidad y la dureza de un FGM de Si_3N_4 obtenidas por indentación (ecuación de Miranzo), en función de la cantidad de fase α presente [26] (Este tipo de material se obtiene haciendo variar la distribución de temperatura a lo largo del espesor de la muestra, mediante un cambio en la configuración de los pistones del equipo de SPS, de modo que el tamaño de grano y % de transformación –y en consecuencia las propiedades– cambian a lo largo de este espesor).

En general se puede ver que las nanoplaquetas orientadas perpendicularmente a la dirección de propagación de la grieta ejercen un efecto considerable en el reforzamiento del material. El tipo de nanoplaqueta, más o menos exfoliada, y la naturaleza de las intercaras también afecta de forma distinta al reforzamiento, llegando

a obtenerse tenacidades de $10.4 \text{ MPam}^{1/2}$ y hasta $6.5 \text{ MPam}^{1/2}$ respectivamente para contenidos del 4 % en volumen.

Estos resultados son verdaderamente notables ya que representan aumentos del 135 % (rGO) y 48 % (GNPs) con respecto al material monolítico y que no pueden deberse a diferencias en el contenido de fase β , puesto que éste se encuentra dentro de un rango de $\pm 10 \%$ a partir del porcentaje observado en el material sin nanoplaquetas y en la tabla 3.2 se ha visto que los tamaños y relación de esbeltez de los granos son similares e incluso menores que en el material monolítico. Además, aunque Walker *et al.* también reportaron un aumento de K_{IC} de 135 % en sus materiales con rGO, el valor máximo de tenacidad obtenido por este grupo usando la técnica de indentación fue de $6.6 \text{ MPam}^{1/2}$, mientras un K_{IC} de $10.4 \text{ MPam}^{1/2}$ sólo se ha visto en materiales con la fase β muy desarrollada (típicamente 10-15 μm) y/o por el uso de plaquetas de SiC (sección 1.3.1 y 1.3.2 de esta tesis) pero nunca antes en microestructuras bimodales finas obtenidas por SPS. También se debe añadir que se obtenido el contenido de nanoplaquetas para el cual la tenacidad es máxima.

En la tabla 5.4 se muestra a efectos comparativos los datos reportados hasta ahora para la tenacidad en diferentes composites cerámicos con nanoplaquetas de grafeno y se indica el método de medida de la tenacidad y el tipo de nanoplaqueta utilizado. Como se observa en la tabla, hay un efecto claro de aumento de la tenacidad debido a la presencia de nanoplaquetas en distintas matrices cerámicas y se obtienen los mayores aumentos con rGO ya que con pequeños contenidos se consiguen aumentos mayores que con plaquetas de grafeno prístino.

Tabla 5.4 Ejemplo de algunos resultados reportados en la literatura sobre el incremento de la K_{IC} en materiales cerámicos con nanoplaquetas de grafeno.

Matriz	% vol. de nanoplaquetas	tipo	Incremento relativo (%)	K_{IC} (MPam ^{1/2})	Método	ref
α -Si ₃ N ₄	1.5	rGO	135	6.6	IF	[25]
β -Si ₃ N ₄	1.5	PGN	43	9.9	IF	[17]
A ₂ O ₃	0.2	rGO	50	5.1	SCF	[27]
Al ₂ O ₃	0.4	EG	27	4.5	SEVNB	[28]
Al ₂ O ₃	0.8	PGN	27	3.9, 3.7	IF, CNB	[29]
ZrB ₂	6	PGN	83	2.77	SEVNB	[30]
TaC	5	PGN	99	11.1	IF	[31]

PGN: nanoplaqueta de grafeno prístino, rGO: óxido de grafeno reducido. EG: grafito expandido. IF: indentación, SCF: flexión de probetas con grietas superficiales, SEVNB: probeta con entalla en "V", CNB: probeta con entalla triangular.

Los resultados de los materiales con nanocintas también muestran que se produce un aumento de tenacidad (17 % para un 2.9 vol%) y, sin considerar el último valor, se asemeja al obtenido cuando se utilizan CNTs (6 % al utilizar 1.8 vol% en una matriz de Si₃N₄ con los mismo aditivos [19]).

Para intentar elucidar el efecto reforzante de las nanoestructuras, se realizaron observaciones por SEM del camino de fractura de grietas producidas por indentación Vickers (con carga ≥ 20 kg), buscando esencialmente las grietas con una orientación perpendicular a las nanoestructuras (fig 5.16). Estas imágenes brindan información importante sobre algunos de los mecanismos de reforzamiento que pueden estar actuando.

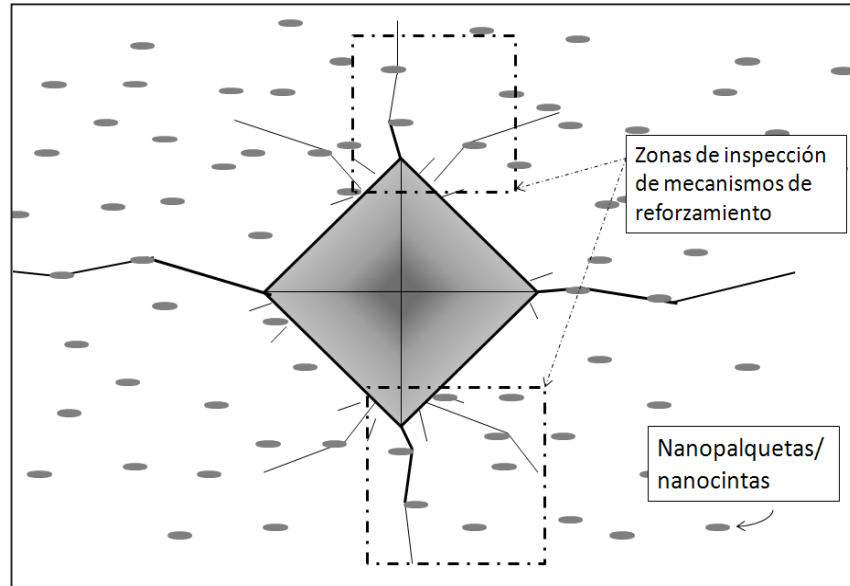


Figura 5.16 Diagrama esquemático de una indentación Vickers realizada sobre la superficie paralela al eje de prensado y ubicada de tal manera que las grietas verticales se propaguen en dirección perpendicular a la orientación preferente de las nanoestructuras. El seguimiento de estas grietas verticales permite observar algunos mecanismos de reforzamiento.

En la figura 5.17 a y b se muestran imágenes de grietas que han sido desviadas de su dirección de propagación por nanoplaquetas y nanocintas de óxido de grafeno reducido en materiales con contenidos del 4.3 vol%. Los sitios donde se encuentran las nanoestructuras (indicados por una flecha) se adivinan fácilmente por el cambio de contraste en las imágenes o porque en el caso de las nanoplaquetas éstas aparecen bien definidas.

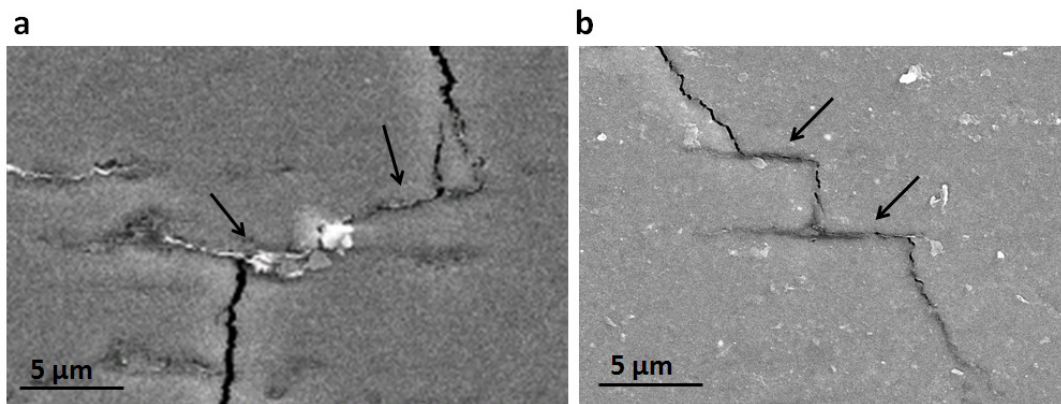


Figura 5.17 Micrografías de FE-SEM donde se observa deflexión de la grieta a lo largo de **a)** la intercara de las nanoplaquetas de rGO con la matriz de Si_3N_4 y **b)** la intercara de nanocintas con la matriz de Si_3N_4 .

La inspección más cuidadosa y a mayores aumentos del camino de las grietas verticales ofrece vistas espectaculares del mecanismo de puenteo, puesto que se puede observar nanoestructuras de diferentes espesores que se encuentran uniendo ambos lados de la grieta. En la figura 5.18 a y b se recogen ejemplos de este mecanismo para un material con GNPs, donde además la superficie atacada con plasma de CF_4 permite ver la microestructura de la matriz. El efecto de una mayor exfoliación se observa en la imagen 5.18 c, ya que se ven varias plaquetas de rGO (señaladas con flechas) bastante cercanas entre sí ejerciendo puenteo. Las nanocintas de mayores dimensiones como las que se observan en las imágenes 5.18 f, g y h también presentan una orientación preferente por el prensado y actúan de la misma manera.

En los mecanismos de puenteo, la debilidad de la intercara matriz-reforzante juega un papel predominante, ya que como se explicará más adelante, es condición necesaria para que exista desunión (*debonding*) en las intercaras. En las imágenes 5.18 d) y g) se llega a apreciar bien esta desunión de las nanoestructuras.

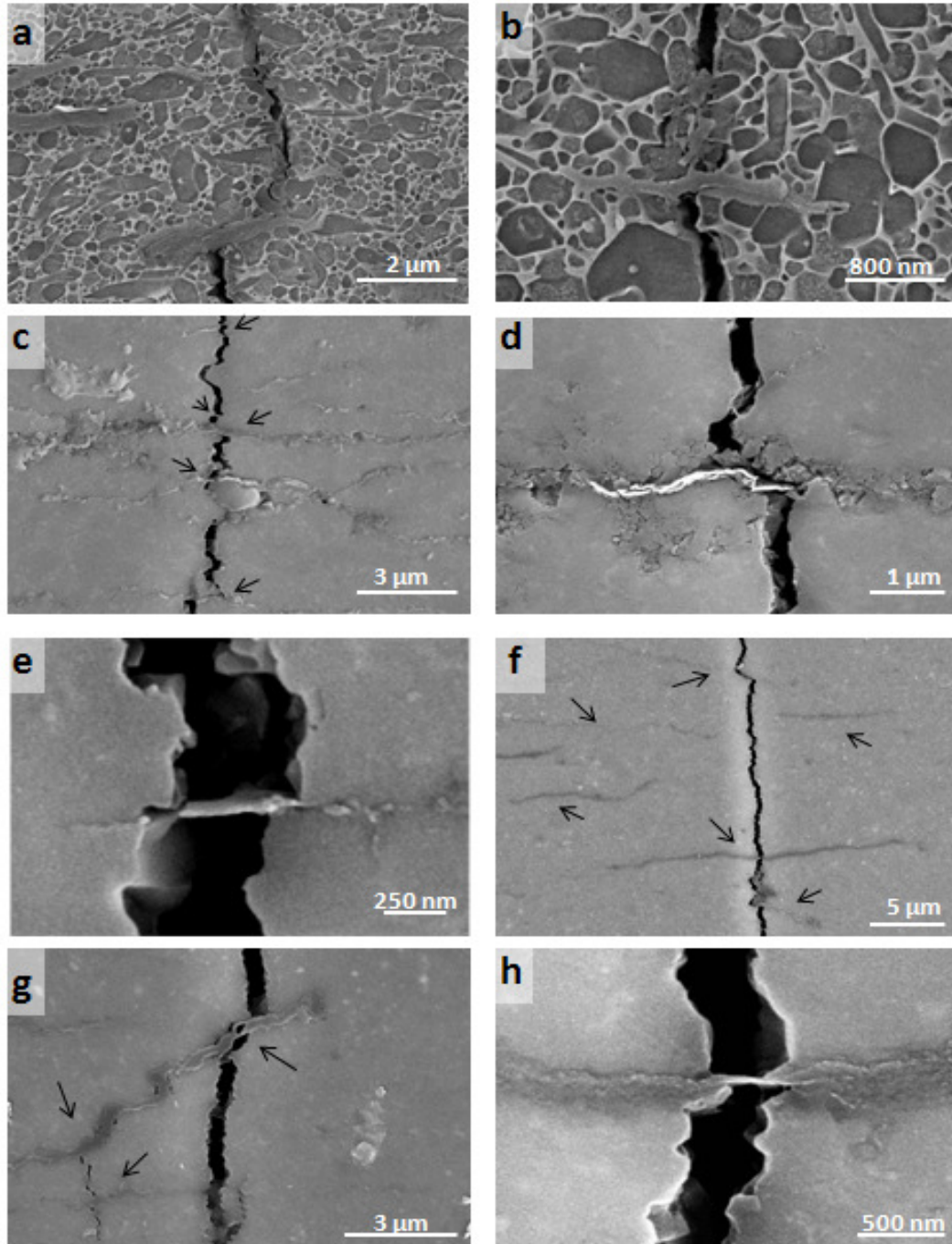


Figura 5.18 Micrografías de FE-SEM de mecanismos de desunión y puenteo por presencia de nanoplaquetas y nanocintas en el camino de grietas de indentación. Todas las imágenes son de materiales con un contenido de nanoestructuras de aproximadamente 4.3 vol.%. **a), b)** $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNPs}$ (la superficie ha sido atacada con CF_4 para revelar la microestructura), **c), d) y e)** $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$, a distintas magnificaciones para apreciar el efecto del tamaño de las plaquetas. **f), g) y h)** $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nanocintas}$.

A partir de las observaciones descritas anteriormente se puede decir que el principal mecanismo de reforzamiento que parece actuar debido a la presencia de nanoplaquetas y nanocintas de grafeno en la matriz de Si_3N_4 es el puenteo. Se podría argüir que algunas imágenes son compatibles con el llamado reforzamiento por deflexión, sin embargo este mecanismo produce aumentos de la tenacidad significativamente menores y de acuerdo con modelos desarrollados para plaquetas orientadas [32] es independiente de la relación de esbeltez de las plaquetas, lo cual no podría explicar las grandes diferencias observadas en K_{IC} con los distintos tipos de materiales utilizados en este trabajo.

El puenteo es un mecanismo de los llamados de apantallamiento por contacto, según la clasificación de Ritchie (sección 1.3) que, como se muestra en el esquema de la figura 5.19, se produce en una región posterior al frente de grieta, donde las partículas reforzantes no se han roto aún y ejercen esfuerzos que tienden a cerrar los labios de la grieta. La desunión de una parte de la partícula reforzante permite una mayor apertura de la grieta en la zona de puenteo lo cual contribuye a aumentar K_{IC} . Asociado a este mecanismo están también los fenómenos de la posterior rotura del ligamento y fricción por el deslizamiento del ligamento al ser extraído (pull-out).

Becher desarrolló un modelo en términos de balance energético para estudiar el mecanismo de puenteo en el reforzamiento por whiskers, que también se puede aplicar a otras geometrías de ligamentos como las plaquetas de SiC [33]. Así, en una matriz de Si_3N_4 reforzada *in-situ*, en la que los granos de la fase β también contribuyen a la tenacidad, propuso la expresión:

$$K_{IC}^C = [E^C(G^0 + \Delta G^{\text{puenteo granos}} + \Delta G^{\text{puenteo ligamentos}})]^{1/2} \quad (5.11)$$

E^C corresponde al módulo elástico del material compuesto, y los dos primeros términos G^0 y ΔG^{granos} están asociados a la matriz, por la energía invertida en ruptura de enlaces, ruptura a través de la fase intergranular y por puenteo de los granos, respectivamente. $\Delta G^{\text{ligamentos}}$ es un término que depende de la resistencia mecánica de los refuerzos, el

volumen de los mismos que contribuye al puenteo (Figura 5.19) y la zona a lo largo de la cual se produce la separación de intercarras (longitud de “debonding”).

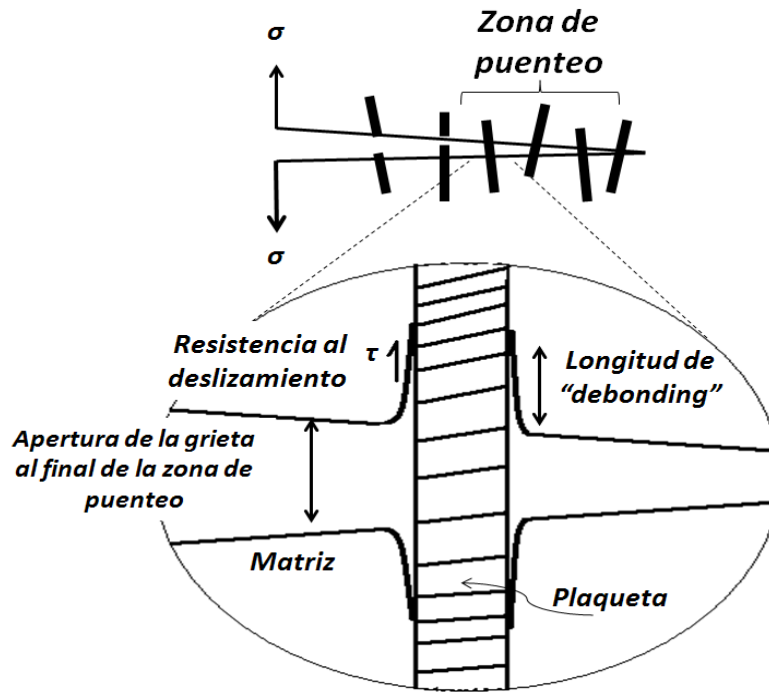


Figura 5.19 Esquema de la zona de puenteo.

Por otra parte Evans y colaboradores encontraron una expresión para la contribución de los ligamentos a la tenacidad de un composite [34], incluyendo todos los procesos que podrían actuar durante la propagación) y utilizando un balance energético.

En este caso ΔG_c es la tasa crítica de liberación de energía elástica durante la propagación (*elastic strain release rate*), que está relacionado directamente con el factor de intensidad de tensiones según la expresión

$$G_I = \frac{K_I^2}{E^*} \quad (5.12)$$

donde $E^* = E$ (tension plana), $E^* = E/(1-\nu^2)$ (deformación plana), y considerando el modo I de fractura, por ser el más crítico en los materiales cerámicos.

La expresión para el incremento de G debida a los ligamentos, que sería aplicable en el caso de estos composites, vendría dada por la siguiente expresión [34], ya que la intercara está en un estado de tracción residual,

$$\Delta G_c = \frac{f S^2 R \left[\left(\lambda_1 + \lambda_2 \frac{d}{R} \right)^2 - \left(\frac{E_f e_T}{S} \right)^2 \left(\lambda_3 + \lambda_4 \frac{d}{R} \right)^2 \right]}{E_f (\lambda_1 + \lambda_2 \frac{d}{R})} + \frac{4 f \Gamma_i d}{(1-f)R} + f \tau \sum_i \left(\frac{h_i}{R} \right) \quad (5.13)$$

Los coeficientes λ_1 , λ_2 , λ_3 y λ_4 fueron determinados en [34] para ajustarse a distintas condiciones de la fracción en volumen de refuerzos, f , y del ratio de los módulos elásticos de los refuerzos y de la matriz, E_f/E_m . De esta manera, el primer término considera la energía almacenada en el ligamento en la zona de desunión antes de romperse, siendo S igual a su resistencia. El segundo término toma en cuenta la energía residual de deformación en la misma zona, asociada tensiones residuales producidas por la diferencia de deformación de ambos componentes (e_T) generada por diferencias en los coeficientes de expansión térmica, y el tercer término incluye la energía de formación de superficies de “debonding” donde Γ_i es la energía de fractura de la intercara. Todas estas contribuciones están moduladas por la relación entre la distancia de “debonding”, d y la dimensión característica de los refuerzos R . El último término contempla la aparición de procesos de extracción de los ligamentos una distancia h_i , lo cual implica un aporte de energía debida a fricción entre superficies, τ .

El ajuste de los datos experimentales a la expresión 5.13, utilizando valores conocidos o bien asumidos de los distintos parámetros que aparecen en la ecuación, permite encontrar valores aproximados para la resistencia S de las plaquetas. No se ha considerado el último término, que corresponde a la extracción de plaquetas, porque la energía debida a la fricción no sería significativa comparada con los otros términos y porque las distancias de pull-out son más bien pequeñas como se muestra en la figura 5.20.

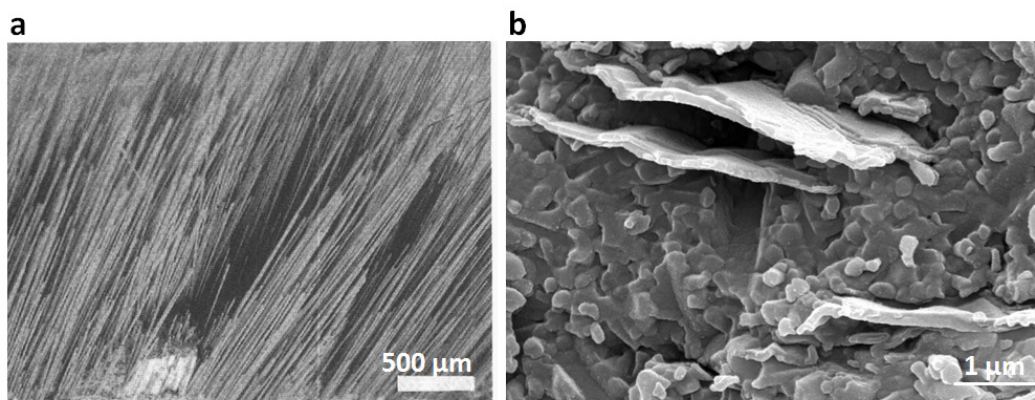


Figura 5.20 a) La contribución del pull-out al aumento de la tenacidad es importante para este material compuesto de Si_3N_4 con fibras de carbono. Los refuerzos llegan a sobresalir hasta 1 mm de la superficie de fractura [35]. **b)** En el caso de los materiales con nanoplaquetas y nanocintas, como el que se muestra aquí (Si_3N_4 /GNPs), las distancias que sobresalen las plaquetas son menores a 1 μm .

Sí se puede decir que Γ_i está relacionada con la energía de fractura de la fase en borde de grano (vidrios oxinitruros, 3 Jm^{-2} [36]) y debe de cumplir la condición de que sea menor que la energía de fractura del ligamento para que exista *debonding* [37] reportada en el orden de 40 Jm^{-2} (grafito) [38]. e_T tendría un valor cercano a 10^{-2} considerando los coeficientes de expansión del grafito en el eje c $30 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y del Si_3N_4 , $5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y un intervalo de enfriamiento de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, en el que típicamente ya no se relajan tensiones. Finalmente, d puede inferirse de las imágenes de mayor magnificación (fig. 5.18 d) y sería menor a 800 nm mientras que R estaría entre $1\text{-}2 \text{ } \mu\text{m}$. Por tanto ya todos los parámetros serían conocidos en la expresión 5.13 y solo faltaría ajustar S para cada composite y las distintas fracciones en volumen.

Aplicado al caso de las plaquetas de rGO (el ajuste se puede ver en la figura 5.21), el valor de S , la resistencia efectiva de las plaquetas, debería ser de unos 40 GPa . Este valor si bien está por debajo de los 130 GPa reportados por Lee y colaboradores para el grafeno prístino [5] estaría en concordancia con la morfología de las plaquetas, constituidas por el apilamiento de varias hojas de rGO, y con el valor teórico esperado de $E/10$, para sólidos cohesivos [13], siendo E de rGO igual a 250 GPa . Según el ajuste de la ecuación 5.13, es este término, que contiene el aporte de la resistencia del ligamento, el que más contribuye al aumento de la tenacidad por puenteo para estos materiales.

Por otra parte, para los materiales con GNP se obtiene un valor de resistencia efectiva de las nanoplaquetas de 20 GPa. En los materiales compuestos unidireccionales reforzados con fibras cortas la resistencia efectiva de las fibras depende de su longitud y orientación en la matriz de modo que este valor de S menor que el obtenido para las plaquetas de rGO estaría relacionado con las diferencias en las dimensiones de ambos refuerzos así como su volumen efectivo en la zona de puenteo.

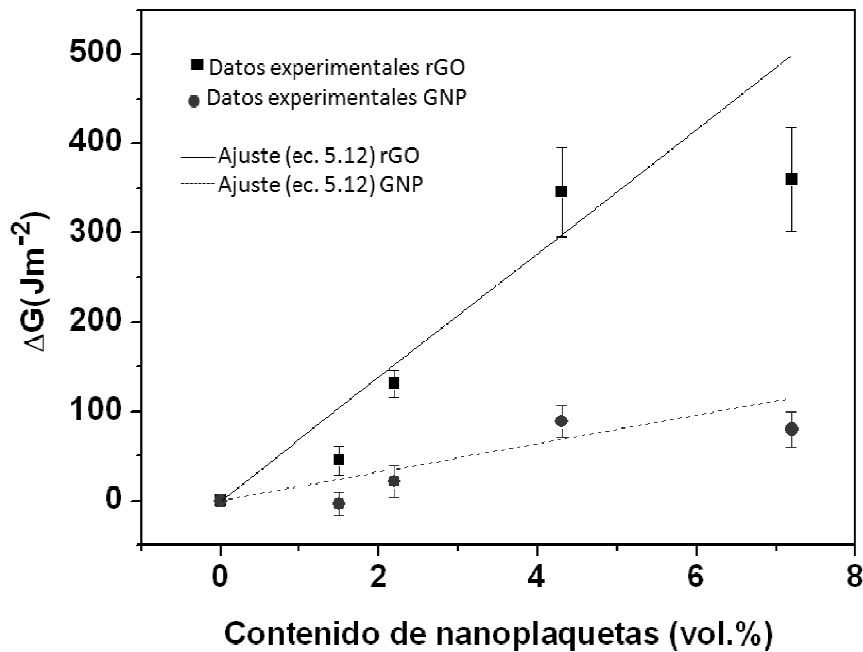


Figura 5.21 Aumento de la energía liberada por deformación debida al puenteo, con el contenido de nanoplaquetas.

La reducción de la tenacidad a partir de un contenido de nanoplaquetas dado (como se observa en la figura 5.14 a para los contenidos de 7.2 vol.% de nanoplaquetas) puede estar relacionada con la fácil propagación de grietas entre plaquetas ya muy próximas.

Finalmente se debe añadir que los factores primordiales en el reforzamiento máximo son claramente el grado de exfoliación, ya que se crean mayores zonas de puenteo en el camino de la grieta, la resistencia/defectos de los refuerzos (GNP, rGO, nanocintas) y la interacción entre las nanoestructuras y la fase en borde de grano que

favorezcan el “debonding”. Además, parece que la estructura menos rígida y menos plana, afecta las tensiones locales y favorece el anclaje, como en el ejemplo macroscópico que se muestra en la figura 5.22 b, de las placas metálicas onduladas utilizadas en carpintería.

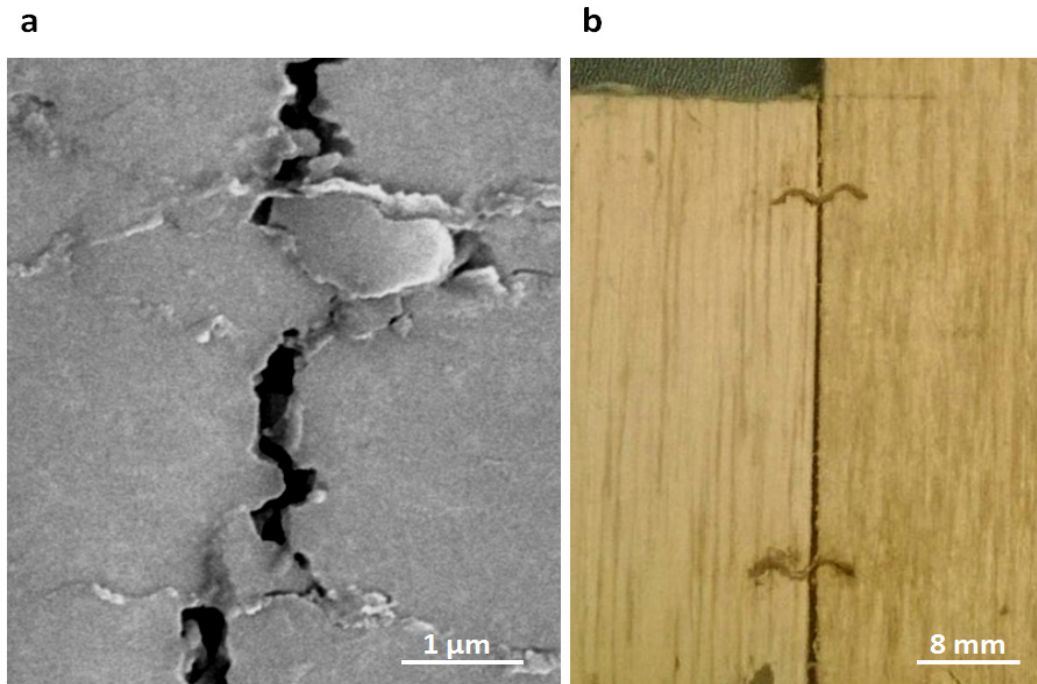


Figura 5.22 a) y b) El puenteo de las nanoplaquetas de rGO, corrugadas gracias a su flexibilidad durante el acomodo de los granos cerámicos en la sinterización, recuerda la unión de dos superficies de madera mediante pequeñas piezas metálicas con forma similar.

5.4 Módulo de rotura

Se han realizado también ensayos para comparar la resistencia a la flexión o módulo de rotura (MOR) de los distintos materiales mediante flexión en tres puntos. Las probetas se mecanizaron con dimensiones similares a las utilizadas para los ensayos de tenacidad (14.5 mm x 2 mm x 2.5 mm). Las superficies de las barras se pulieron y los cantos se biselaron para evitar el fallo por defectos generados durante el mecanizado. Se utilizó la

misma máquina universal de ensayos y el mismo puente de flexión con una distancia entre apoyos de 8 mm y una velocidad de desplazamiento de 0.5 mm/min. Se realizaron tres ensayos para cada contenido de nanoestructuras de 1.5 vol.% y 4.3 vol.% en los diferentes composites.

La resistencia se determinó utilizando la siguiente ecuación [39]:

$$\sigma = \frac{3F_m L}{2bh^2} \quad (5.12)$$

donde F_m es la carga máxima de rotura, L es la distancia entre los apoyos inferiores y, b y h son el ancho y la altura de la barra, respectivamente.

Al igual que para la tenacidad, las muestras de Si_3N_4 monolítico de referencia fueron sinterizadas a dos temperaturas, 1625 °C y 1600 °C, para comparar con los materiales con nanoplaquetas y nanocintas, respectivamente. En la figura 5.17 se muestran los resultados, destacando cómo para los materiales SN/ 4.3rGO el módulo de rotura aumenta un 10%, a diferencia de los otros dos tipos de composites, que mantienen valores próximos o inferiores a los de referencia.

Solo existe un trabajo en la literatura en el que se den resultados de módulo de rotura de muestras de Si_3N_4 con nanoplaquetas de grafeno [3] (sinterizadas por HIP a 1750 °C). En este caso, utilizando un sistema de flexión en cuatro puntos, observaron una reducción de aproximadamente 30 % en la resistencia a la flexión de los materiales, al aumentar el contenido de nanoplaquetas de grafeno de 1.5 a 4.3 vol. %. Por otra parte, tanto Liu y colaboradores [28], como Yadhukulakrishnan y su grupo [30], sí han notado aumentos de hasta 30 % y 95 % al introducir nanoplaquetas de grafeno en matrices de Al_2O_3 y ZrB_2 , respectivamente.

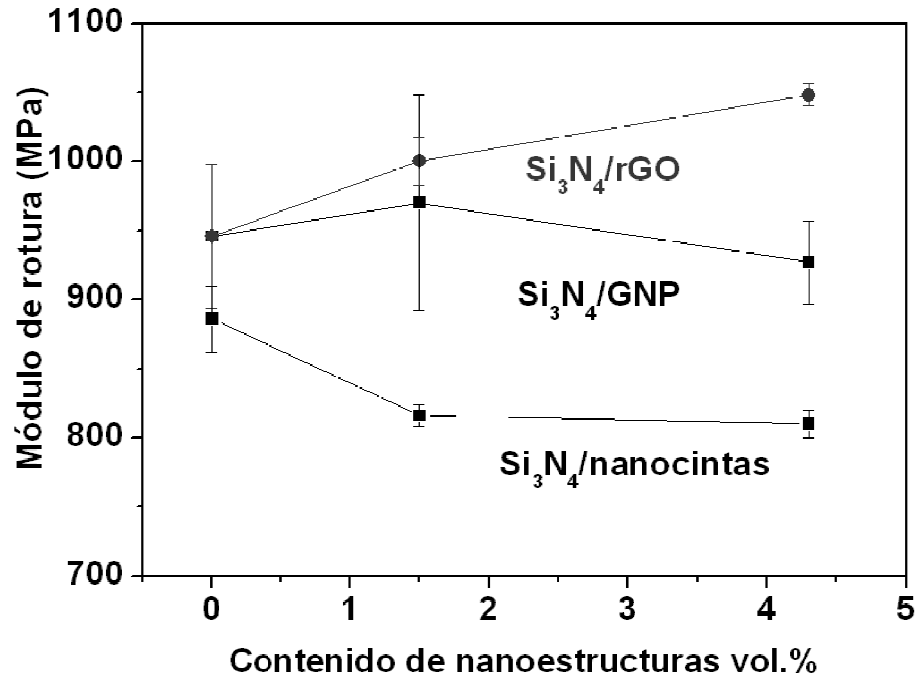


Figura 5.22 Resistencia a la flexión de los materiales (o MOR) determinada por flexión en tres puntos. El aumento de la tenacidad en los materiales con rGO explica el aumento de la resistencia a pesar de las dimensiones de las plaquetas.

La resistencia mecánica o módulo de rotura de un material depende de su tenacidad y es inversamente proporcional al tamaño del defecto crítico, que origina la fractura, de modo que las dos formas para aumentar la resistencia a la rotura de un material son el control de estos dos parámetros, mediante el aumento del primero y/o la disminución del tamaño de defecto crítico (Fig. 5.23). El segundo método queda limitado por el control del procesamiento (evitar la porosidad y reducir el tamaño de grano) y se prefiere actuar sobre el primero. En los presentes composites solo se consigue aumento efectivo del módulo de rotura en el material $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{rGO}$.

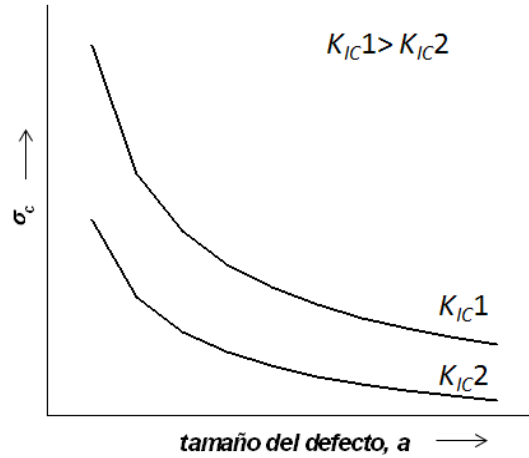


Figura 5.23 Relación entre resistencia, tenacidad y tamaño de defecto crítico.

Dado que el límite superior del rango de tamaño lateral de todos los refuerzos (1-2 μm para las GNPs, 3-5 μm para el rGO y $> 20 \mu\text{m}$ para las nanocintas) es mayor al diámetro de los granos de la matriz (~330 nm en los materiales $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3\text{GNP}$, ~296 nm en el $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3 \text{ rGO}$ y ~212 nm en el $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3$ nanocintas), los refuerzos actuarían como el defecto de mayor tamaño. Por tanto, el aumento en la resistencia observado en los composites de $\text{Si}_3\text{N}_4/4.3\text{rGO}$ tendría lugar por el notable incremento en la tenacidad conseguido. En los dos trabajos que se han citado anteriormente, donde también se observa el aumento de la resistencia, además de conseguir un aumento de la tenacidad, el tamaño de grano de la matriz cerámica es comparable a la dimensión lateral de las nanoplaquetas que han utilizado.

El tamaño del defecto crítico se puede estimar mediante la relación [40]:

$$a_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_Y} \right)^2 \quad (5.13)$$

siendo K_{IC} σ la tenacidad y la resistencia del material, y Y el factor de forma.

Utilizando la ecuación 5.13 y los datos obtenidos de los composites con nanocintas y nanoplaquetas y tomando un valor de Y igual a 1.3 (para origen de la fractura en el interior y forma elíptica [41]) se puede ver en la tabla 5.5 que a_c aumenta con el contenido de nanoestructuras. Esto se explica porque a mayores contenidos hay más probabilidad de contacto entre los refuerzos de manera que formen aglomerados, que

actuarían como el mayor defecto. Los contenidos de 4.3 vol% de nanoplaquetas de rGO y nanocintas son los que dan mayores tamaños de defectos, en el caso de las nanocintas, el menor aumento de tenacidad no compensa este mayor defecto y la resistencia del material disminuye.

Tabla 5.5 Tamaño aproximado del defecto crítico (a_c) según la ecuación 5.13.

% vol. de nanoestructuras	SN/GNP	a_c (μm)	
		SN/rGO	SN/nanocintas
0 (1625 °C)	12	12	
0 (1600 °C)	-	-	6.3
1.5	12	19	6.0
4.3	29	57	34

Referencias del capítulo 5

- [1] J. B Wachtman, W. Roger Cannon, M John Matthewson. *Mechanical properties of ceramics*. (2009) John Wiley and Sons.
- [2] W.C. Oliver y G. M Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J Mater Res (1992) 7, 1564-1583.
- [3] P. Kun, O. Tapasztó, F. Weber, C. Balázs. *Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites*. Ceramics International (2012) 38, 211-216.
- [4] R. Rice. *Mechanical properties of ceramics and composites: grain and particle effects*. (2000) CRC Press.
- [5] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Measurement of elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science (2008) 321, 385-388.
- [6] K. Kalaitzidou, H. Fukushima. L. T. Drzal. *Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite polypropylene nanocomposites*. Composites part A (2007) 38, 1675-1682.
- [7] J. H Song, H. Huh, H.T. Hahn. *Stress evaluation in nanocomposites with nanoplatelets*. 14 International conference on composite materials, ICCM-14. San Diego (2003).
- [8] H. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications*. (1993) Noyes Publications, USA.
- [9] H. Seiner, P. Sedlák, M. Koller, M. Landa, C. Ramírez, M.I. Osendi, M. Belmonte. *Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites*. Composites Science and technology (2013) 75, 93-97.
- [10] A. Migliori, J.L Sarrao, W. M Visscher, T. M Bell, M. Lei, Z. Fisk, R. G. Leisure. *Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of elastic moduli of solids*. Physica B (1993) 183, 1-24.
- [11] A. Valiente. *Curso de comportamiento mecánico de materiales, elasticidad y viscoelasticidad*. Universidad Politécnica de Madrid. (2000)
- [12] I. Sevostianov, M. Kachanov. *On approximate symmetries of elastic properties and elliptic orthotropy*. Int J Eng Sci (2008) 46, 211-223.
- [13] W.D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. *Introduction to ceramics*. (1976) John Wiley and Sons.
- [14] M. Poterman, P. Descamps, F. Cambier, a. Poulet, J.C Descamps. *Anisotropic properties in hot pressed silicon nitride platelet reinforced composites*. J Eur Ceram Soc (1999) 19, 2375-2379.
- [15] C Gomez-Navarro, M Burghard, K. Kern. *Properties of chemically derived single graphene sheets*. Nano letters (2008) 8, 2045-2049.

- [16] D. Chicot, A. Tricoteaux. Mechanical properties of ceramics by indentation: principle and applications.
- [17] L. Kvetková, A. Duszová, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Kun, C. Balazsi. *Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si₃N₄ composites*. Scripta Materialia (2012) 66, 793-796.
- [18] J. González-Julián, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte. *Carbon nanotube functionalization process for developing ceramic matrix nanocomposites*. J Mater (2011) 21, 6063-6072.
- [19] M.I. Osendi, F. Gautheron, P. Miranzo, M. Belmonte. *Dense and homogenous silicon nitride composites containing carbon nanotubes*. J Nanosc Nanotech (2009) 9, 1-7.
- [20] C.B Ponton, R. D Rawlings. *Vickers indentation fracture toughness test part1: review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations*. Mater Sci Technol (1989) 5, 865-872.
- [21] X.Wang, N.P. Padture, H.Tanaka. *Contact damage resistant ceramic/ single-wall carbon nanotubes and ceramic/ graphite composites*. Nature Mater (2004) 3, 539-545.
- [22] ASTM C1421-01b *Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature*. (2007)
- [23] M. I Osendi, C. Baudín. *Mechanical properties of mullite materials*. J Eur Ceram Soc (1996) 16, 217-224.
- [24] J. C. Newman, I. S. Raju. *An empirical stress- intensity factor equation for the surface crack*. Engineering Fracture Mechanics (1981) 15, 185-192.
- [25] L. S. Walker, V. R. Marottto, M. A. Rafiee, N. Koratkar, E. L. Corral. *Toughening in graphene ceramic composites*. (2011) ACS Nano 5, 3182-3190.
- [26] M Belmonte, J González-Julián, P Miranzo, M. I Osendi. *Continuous in situ functionally graded silicon nitride materials*. Acta Mater 57 (2009) 2607-2612.
- [27] A. Centeno, V. G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C. F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza. *Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics*. J Eur Ceram Soc (2013) 33, 3201-3210.
- [28] J. Liu, H. Yan, K. Jiang. *Mechanical properties of graphene platelet reinforced alumina ceramic composites*. Ceram Int (2013) 39, 6215-6221.
- [29] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy, M. Reece. *Graphene reinforced alumina nano-composite*. Carbon (2013) 64, 359-369.
- [30] G. B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R. P. Singh, A. K. Kalkan, S. P. Harimkar. *Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites*. Ceram Int (2013) 39, 6637-6646.

- [31] A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal. *Graphene nanoplatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sinering*. Mater Sci Eng A (2013) 582, 338-346.
- [32] Y S Chou, D J Green. *Silicon-carbide platelet alumina composites .3. Toughening mechanisms*. Journal of the American Ceramic Society. (1993)76, 1985-92.
- [33] P. F. Becher. *Microstructural design of toughened ceramics*. J Am ceram Soc (1991) 74, 255-269.
- [34] G. Campbell, M. Rühle, B. Dalgleish, A. Evans. *Whisker toughening: a comparison between aluminum oxide and silicon nitride toughened with silicon carbide*. J Am Ceram Soc (1990) 521-530.
- [35] T. Suzuki, M. Sato, M. Sakai. *Fiber pullout processes and mechanisms of carbon fiber reinforced silicon nitride ceramic composites*. J Mater Res (1992) 7, 2869-2876.
- [36] P. F Becher, E. Y Sun, C. H Hsueh, K. B Alexander, S. L Hwang, S. B Waters, C. G Westmoreland. *Debonding of interfaces between beta-silicon nitride whiskers and Si-Al-Y oxynitride glasses*. Acta Mater (1996) 44, 3881-93.
- [37] A. G. Evans, D. B Marshall. *The mechanical behavior of ceramic matrix composites*. Acta Metall (1989) 37, 2567-2583.
- [38] A Omeltchenko, J Yu, R. K Kalia, P Vashishta. *Crack front propagation and fracture in a graphite sheet: A molecular-dynamics study on parallel computers*. Physical Review Letters. (1997) 78, 2148-2151.
- [39] Norma española UNE-EN 843-1. *Cerámicas técnicas avanzadas. Cerámicas monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Parte 1: determinación de la resistencia a la flexión*. AENOR 1996.
- [40] W. D. Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Volumen 1*. (2002) Reverté.
- [41] ASTM C1322-96a. *Standard practice for fractography an characterization of fracture origins in advanced ceramics*. (1996)

CAPITULO 6

Consideraciones adicionales sobre la utilidad de los composites con nanoestructuras reforzantes

En este capítulo se realiza una breve discusión sobre cómo las distintas propiedades de los materiales compuestos, descritas en los capítulos anteriores, podrían beneficiar el desarrollo de productos basados en Si_3N_4 y, además, se aportan dos ejemplos de innovación en estos materiales.

6.1 Importancia del carácter multifuncional de los materiales

Las cerámicas avanzadas presentan ventajas frente a los metales y aleaciones metálicas en el diseño de componentes de menor peso o que operen en ambientes que exigen buen desempeño a altas temperaturas, bajo elevadas cargas, o en medios corrosivos y de desgaste. Por estas razones, como se mencionó en el Capítulo 1, los materiales basados en Si_3N_4 encuentran variadas aplicaciones, por ejemplo, en el diseño y fabricación de piezas para automoción, como válvulas, rodamientos y pistones.

La idoneidad del material de Si_3N_4 para usar en un determinado componente depende, aparte de consideraciones sobre sus propiedades, de las posibilidades de fabricación de forma económica y que aporte ventajas adicionales. Por ello, la investigación en materiales compuestos multifuncionales es un campo interesante para aumentar el rendimiento de componentes, encontrar nuevas aplicaciones o reducir las limitaciones de fabricación.

Para ilustrar lo anterior, en la tabla 6.1 se han recogido los requerimientos de algunas aplicaciones para las cuales el Si_3N_4 es un buen candidato [1]. En muchas de las aplicaciones, juega un papel preponderante las características de fricción y desgaste del material. Por ello las ventajas en este sentido que puedan aportar los reforzantes de grafeno serían muy interesantes. Aunque no se ha realizado un estudio exhaustivo en este sentido, se ha realizado un estudio preliminar en este tipo de composites con resultados prometedores, como se detalla a continuación. En la última columna de la tabla, se describe el beneficio potencial que podría obtenerse con los materiales compuesto de Si_3N_4 / nanoplaquetas o nanocintas de grafeno.

Tabla 6.1 Ejemplo de aplicabilidad de los materiales compuestos en productos comerciales

Aplicación	Requerimientos	Propiedad clave	Potencial del material compuesto
Sellos cerámicos	Resistencia al desgaste, baja fricción y baja rugosidad.	Dureza Baja porosidad Mecanizado de buen acabado superficial.	Buenas propiedades mecánicas y se aprovechan las propiedades lubricantes de los materiales grafiticos. Posibilidad de mecanizado por EDM debido a segunda fase conductora. El contenido de nanoestructuras limitaría la dureza.
Estator de turbina	Resistencia al choque térmico, resistencia a la oxidación, estabilidad a alta temperatura, forma compleja.	Alta resistencia Baja expansión térmica Alta o moderada conductividad térmica	Buenas propiedades mecánicas y térmicas y posibilidad de mecanizado por EDM. Limitada por la resistencia a la oxidación. Se debe llegar a un compromiso entre el contenido de nanoestructuras necesario para aumentar la conductividad térmica y no reducir las propiedades mecánicas.
Rodamiento de alta velocidad y carga	Resistencia a altas cargas, resistencia al desgaste, baja fricción y capacidad de disipar calor.	Tenacidad, dureza y resistencia Baja porosidad Mecanizado de buen acabado superficial Alta o moderada conductividad térmica	Buenas propiedades mecánicas y térmicas. Se debe llegar a un compromiso entre el contenido de nanoestructuras necesario para aumentar la conductividad térmica y no reducir las propiedades mecánicas.

EDM: Mecanizado por electroerosión, "electrodischarge machining"

6.2 Desarrollo de materiales cerámicos autolubricados

Los materiales gráfiticos son altamente conocidos por sus propiedades lubricantes debido a su baja resistencia a la cizalla (las capas de grafeno están unidas por débiles fuerzas de Van der Waals) [2], y por esta razón, se han utilizado como lubricantes sólidos o también suelen ser aplicados con una base líquida entre las superficies en contacto sometidas a procesos de fricción.

En algunos ambientes a los que están sometidas las piezas cerámicas es necesario evitar el uso de lubricantes líquidos y/o incluso sería deseable mejorar las propiedades tribológicas del propio material cerámico para alargar la utilidad de las piezas y mejorar la calidad de los procesos. Algunos trabajos mostraban que el coeficiente de fricción del Si_3N_4 con un contra-cuerpo determinado se podía reducir si se mantenía una fuente continua de carbono que permitiera crear una tribo-capa efectiva, como por ejemplo mediante la inyección de CO durante el ensayo de desgaste [3] o bien con la perforación de micro-cavidades en muestras de Si_3N_4 para introducir polvo de grafito [4]. De hecho, varios grupos de investigación han propuesto la vía de los materiales compuestos como alternativa para el desarrollo de cerámicas autolubricadas, utilizando como segunda fase fibras de carbono, grafito, nanotubos de carbono y recientemente nanoplaquetas de grafeno que actúen como lubricante.

Blau y colaboradores [5] estudiaron el comportamiento frente al desgaste de composites de Si_3N_4 con 12.5 vol.% de fibra de carbono sinterizados por HIP, mediante ensayos de bola contra plato con movimiento recíproco lineal. Se utilizó un contra-cuerpo de acero y fuerza normal aplicada en un rango de 25-200 N. Este trabajo no fue conclusivo sobre las ventajas del uso del material compuesto frente al monolítico puesto que en todos los ensayos en seco, el coeficiente de fricción medido utilizando el material monolítico fue menor que con el material compuesto y solo a una carga de 200 N aplicando gasoil como lubricante se registró un coeficiente de fricción ligeramente menor para el material con fibra de carbono. Debido al gran tamaño de las fibras (~250 μm), al ser extraídas dejaban grandes cavidades generando superficies más rugosas, sin que se formara una capa lubricante.

Se obtuvieron resultados más positivos en 2004, utilizando una matriz de Si_3N_4 con aditivos de Y_2O_3 y Al_2O_3 a la cual se adicionó un 10 vol.% de fibras cortas de carbono [6]. En este caso, para una fuerza normal de 24.5 N, contra-cuerpo de Si_3N_4 y utilizando agua como lubricante, se registró, para el ensayo con el material compuesto un coeficiente de fricción de solo 0.03 y una tasa de desgaste 97 % menor que con el material monolítico.

Los efectos beneficiosos de una segunda fase con tamaño apropiado y adecuadamente distribuida han quedado claros con el uso de CNTs [7], con los que se ha observado, para tres cargas distintas (50, 100 y 200 N), una reducción en el coeficiente de fricción y el volumen de desgaste de los materiales compuestos de Si_3N_4 a medida que aumenta el contenido de CNTs, lo que se ha atribuido al progresivo arranque de nanotubos de la superficie renovando así la lubricación durante todo el ensayo.

Estos estudios previos son claros indicios de que las nanoplaquetas de grafeno también podrían resultar efectivas en aplicaciones tribológicas de materiales basados en Si_3N_4 , lo cual fue demostrado recientemente utilizando muestras desarrolladas en esta tesis. En colaboración con el Dr. Johannes Schneider del *Karlsruhe Institute of Technology* en Alemania, se realizaron ensayos de bola contra plato con movimiento recíproco lineal sobre la superficie perpendicular al prensado de composites de Si_3N_4 con 4.3 vol. % de GNPs, contracuerpo de Si_3N_4 y se añadió isooctano como lubricante sustituto de la gasolina.

En la figura 6.1 se puede observar que el coeficiente de fricción varía según la carga aplicada, ya que a 50 N presenta un valor mayor al obtenido con el material monolítico mientras que a 200 N se consigue una reducción del 11 %. El efecto más notable se observa en el volumen de desgaste del plato, que se mantiene casi constante con la carga y, a 200 N llega a ser un 57 % menor que la medida en el material monolítico bajo las mismas condiciones [8].

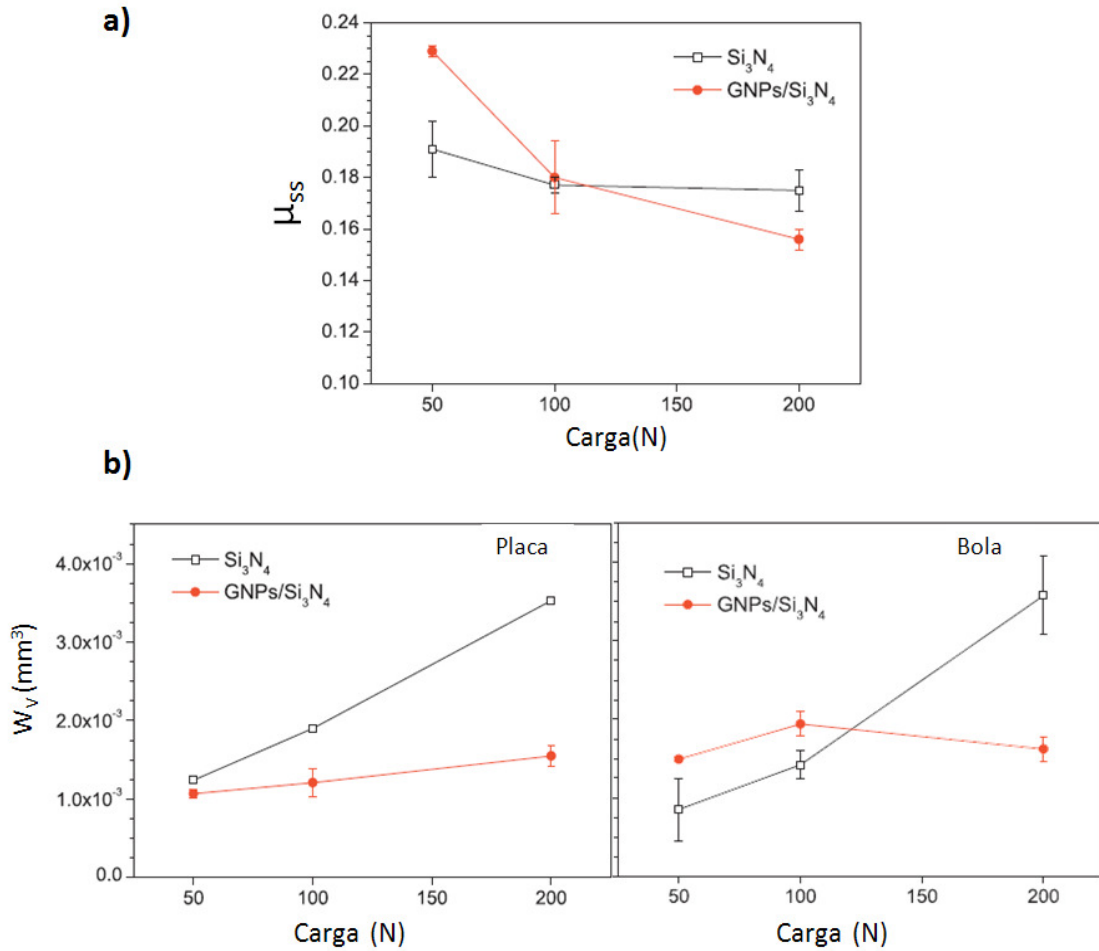


Figura 6.1 a) Coeficiente de fricción del material compuesto Si_3N_4 / 4.3 vol% GNP y del material monolítico en función de la carga aplicada. **b)** volumen de desgaste de la placa y de la bola (Si_3N_4) frente a las correspondientes placas.

La inspección de la huella de desgaste mediante micro-Raman confocal y FE-SEM permite explicar estos resultados. Las virutas producidas durante un ensayo de desgaste, debido a su morfología granulosa, aumentan la fluorescencia en los espectros Raman enmascarando las bandas características. Un ejemplo de este efecto en el Si_3N_4 monolítico se observa en la figura 6.2.

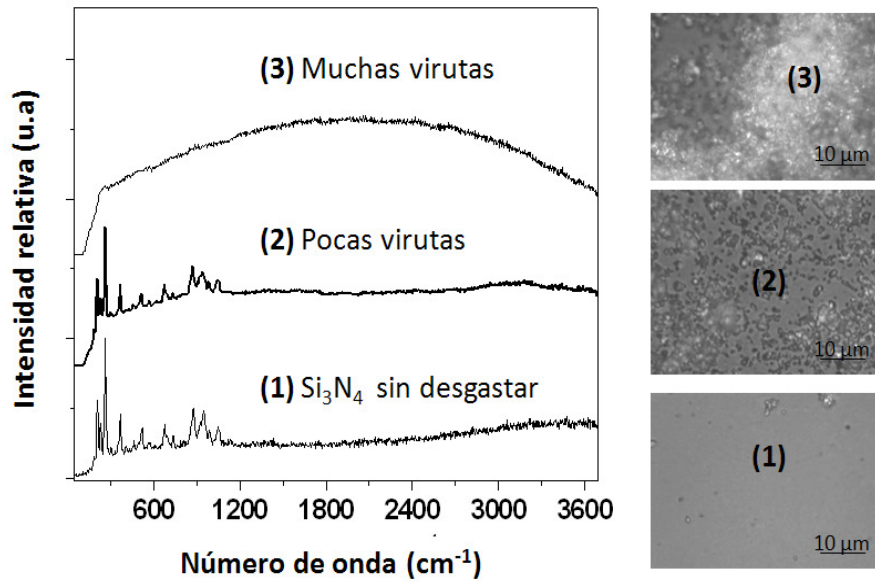


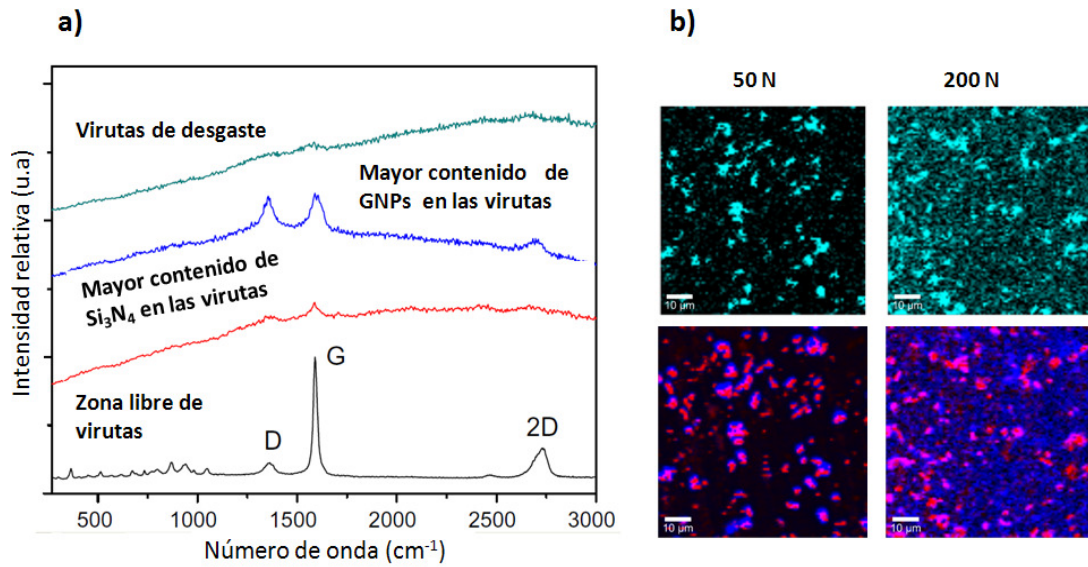
Figura 6.2 Efecto de la presencia de partículas arrancadas en los espectros Raman de una huella de desgaste en un material de Si_3N_4 .

Las virutas del material compuesto están constituidas por granos de Si_3N_4 arrancados y las nanoplaquetas o fragmentos de éstas que se van rompiendo y exfoliando. En este material todavía es posible distinguir las intensas bandas correspondientes a las nanoplaquetas, de manera que se pueden identificar las zonas de la huella cubiertas por la capa de virutas, el fondo de la huella y el estado de las nanoplaquetas extraídas.

En la figura 6.3 a) se pueden observar los distintos espectros característicos observados en las huellas. Los mapas basados en estos espectros para las cargas 50 N y 200 N se muestran en la fig. 6.3 b y c, extrayéndose la siguiente información:

- i) La señal de fluorescencia está presente en toda el área estudiada de la huella realizada a 200 N, mientras que a 50 N solo se encuentra en algunos puntos localizados, lo cual indica la formación efectiva de una capa lubricante a cargas altas.
- ii) El material que forma esta capa o *tercer cuerpo*, a 200 N, posee un alto contenido de nanoplaquetas arrancadas con una intensa banda D, probablemente provocada por la ruptura progresiva de las nanoplaquetas durante el ensayo.

- iii) Los mapas del ratio $I(2D)/I(G)$ indican que las nanoplaquetas que forman parte de la capa de virutas, en la huella de 200 N, están más exfoliadas. Este dato se ha confirmado además mediante imágenes de SEM, en las que se aprecian hojas de grafeno semitransparentes (ver fig. 6.4) en la capa de virutas.



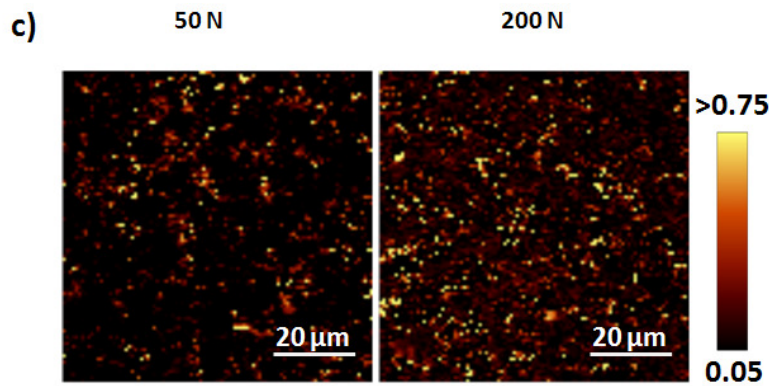


Figura 6.3 *a)* Tipo de espectros Raman que identifican distintas áreas del centro de las huellas de desgaste a 50 N y 200 N, con los que se construyeron los mapas observados a la derecha. *b)* Las zonas en cian identifican material que produce intensa fluorescencia en los espectros, es decir que se corresponden a las virutas. Estas zonas se han separado en material que contiene nanoplaquetas (azul) y material que contiene más partículas de la matriz cerámica (rojo). En negro se observan zonas sin fluorescencia, es decir que no están cubiertas por virutas. *c)* Mapa de la relación de intensidades $I(2D)/I(G)$ en ambas huellas.

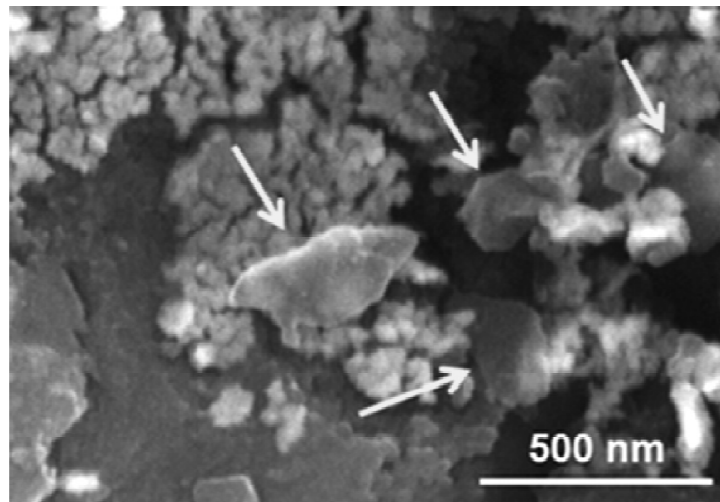


Figura 6.4 Micrografía de FE-SEM de nanoplaquetas de grafeno exfoliadas durante el ensayo de desgaste a 200 N.

6.3 Mecanizado por electroerosión

El mecanizado por electroerosión es una alternativa para obtener productos con formas complejas, que consiste en la inmersión de la muestra y la herramienta electrodo en un líquido dieléctrico. Descargas eléctricas a través de este líquido erosionan el material mediante procesos de cavitación, vaporización y choque térmico producidos por el intenso calentamiento local [1]. Se debe conseguir mediante una combinación de parámetros de mecanizado y de las propiedades del material que la tasa de erosión sea alta, y que la rugosidad de superficies erosionadas también sea relativamente baja puesto que se pueden formar microgrietas que reduzcan la resistencia del componente.

En el EDM convencional, el requisito es que el material sea conductor eléctrico, aunque recientemente se han desarrollado las técnicas asistidas por electrodo (AEM, “assisting electrode method”), en las que también se puede mecanizar materiales aislantes si se deposita sobre la muestra una capa de un material conductor que sirva para iniciar el proceso, momento a partir del cual los productos carbonizados se van adhiriendo al resto del material y actúan como electrodos [9], haciendo posible completar el mecanizado (Figura 6.5).

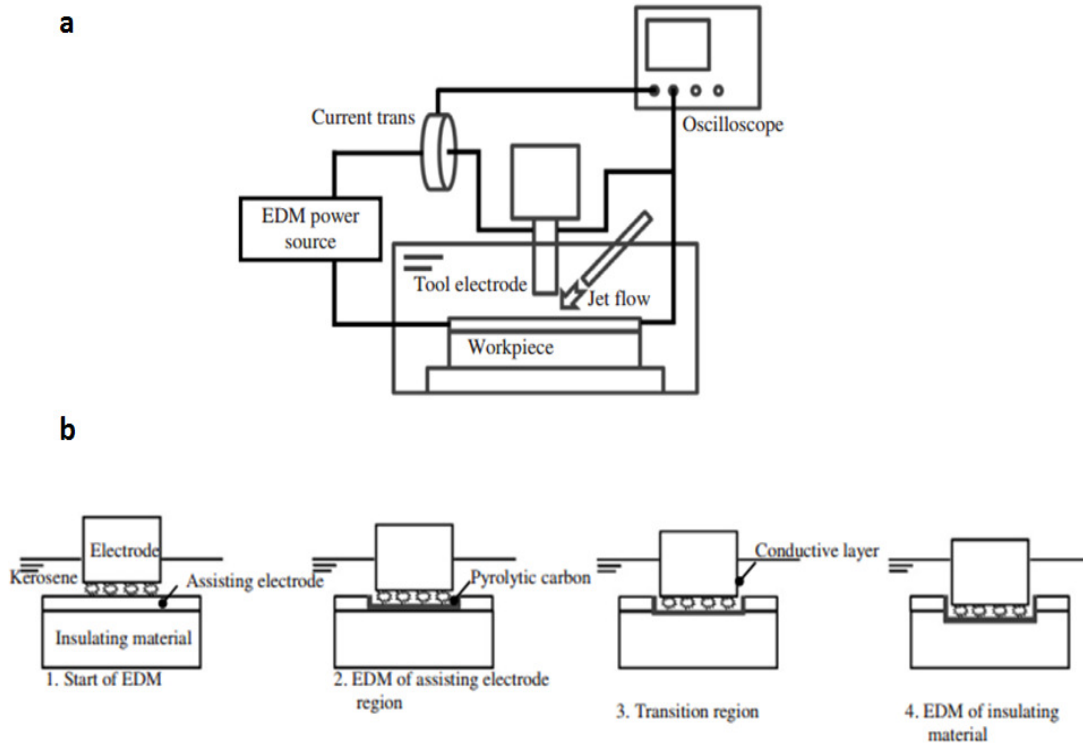


Figura 6.5 a) Montaje experimental de la técnica de EDM donde la herramienta-electrodo, consiste en una punta cilíndrica de cobre. **b)** Proceso de EDM asistido por electrodo [9].

Para aplicar esta técnica en materiales de Si_3N_4 se suelen añadir partículas de TiN en contenidos cercanos al 30 % en volumen, pero la disponibilidad de nanoestructuras de carbono supondría una mejora de este proceso, reduciendo la cantidad de segunda fase conductora y mejorando el acabado superficial. Esto fue confirmado por Malek y colaboradores que consiguieron mecanizar un micro rotor de Si_3N_4 con solo con un contenido de 5.3 vol% de MWCNTs [10].

A través de una colaboración con el grupo del Dr. Fukuzawa de la *Nagaoka University of Technology*, en Japón, se ha realizado un primer estudio de las posibilidades de mecanizado por EDM de los materiales de Si_3N_4 con GNPs. Dado que para la técnica convencional se necesita una conductividad eléctrica superior a 1 Sm^{-1} , se escogieron los materiales con contenidos de 11.3 vol.% y 20.7 vol. % que cumplieran esta condición, tanto en la orientación perpendicular al prensado como en la dirección paralela (Capítulo 4).

Se realizaron pruebas con y sin AE para estudiar la variación de la tasa de eliminación de material (MRR, “material removal rate”), la rugosidad (R_a) y el desgaste del electrodo (EWR, “electrode wear ratio”). En la figura 6.6 se han representado los resultados de estos ensayos y se puede ver que las mejores condiciones (mayor MRR, menor R_a y menor EWR) se obtienen por el método del asistido por electrodo.

Se ha obtenido un MRR muy cercano al valor del Si_3N_4 monolítico salvo en el caso del composite con 20.7 vol.% sin AE, indicando que el aumento de nanoplaquetas afecta los procesos de arranque del material. Sin embargo, se observa un mejor comportamiento en la rugosidad, R_a , y el desgaste del electrodo (EWR) con el contenido de nanoplaquetas, ya que se consiguen reducciones del 45 % y 24 % respectivamente, con respecto al Si_3N_4 .

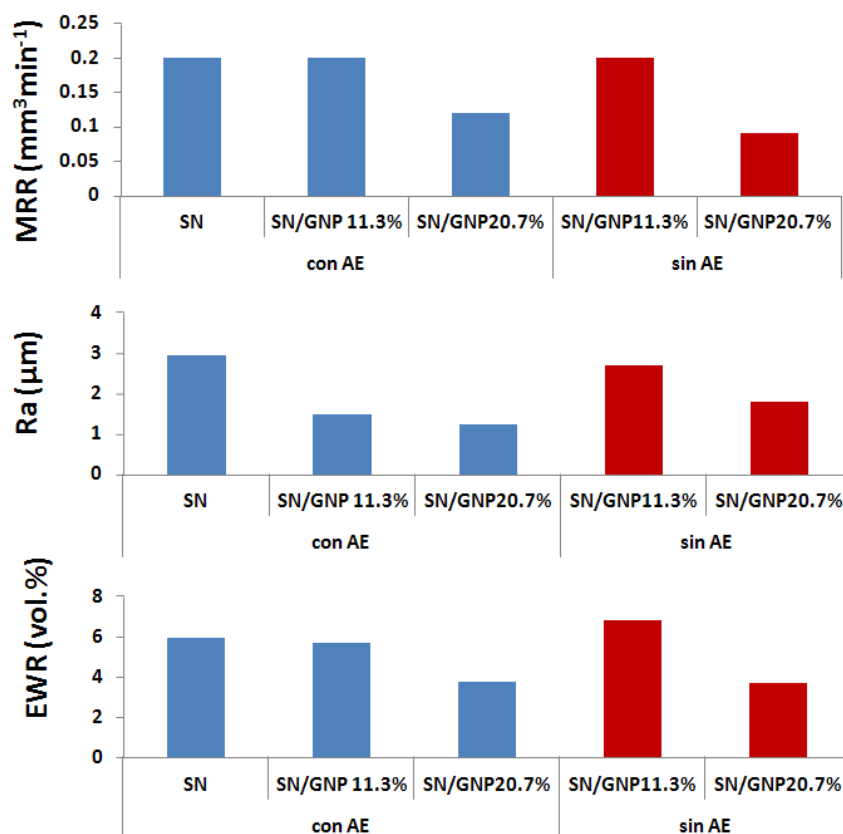


Figura 6.6 Tasa de eliminación de material (MRR), rugosidad (R_a) y desgaste del electrodo (vol.%) en función del contenido de GNP, para EDM asistido por electrodo y convencional.

Para observar el acabado superficial, se muestran en la figura 6.6 imágenes de FE-SEM de todos los materiales evaluados por los dos métodos, siendo el material con mayor contenido de nanoplaquetas/conductividad el que presenta menos “deterioro por desconchado”.

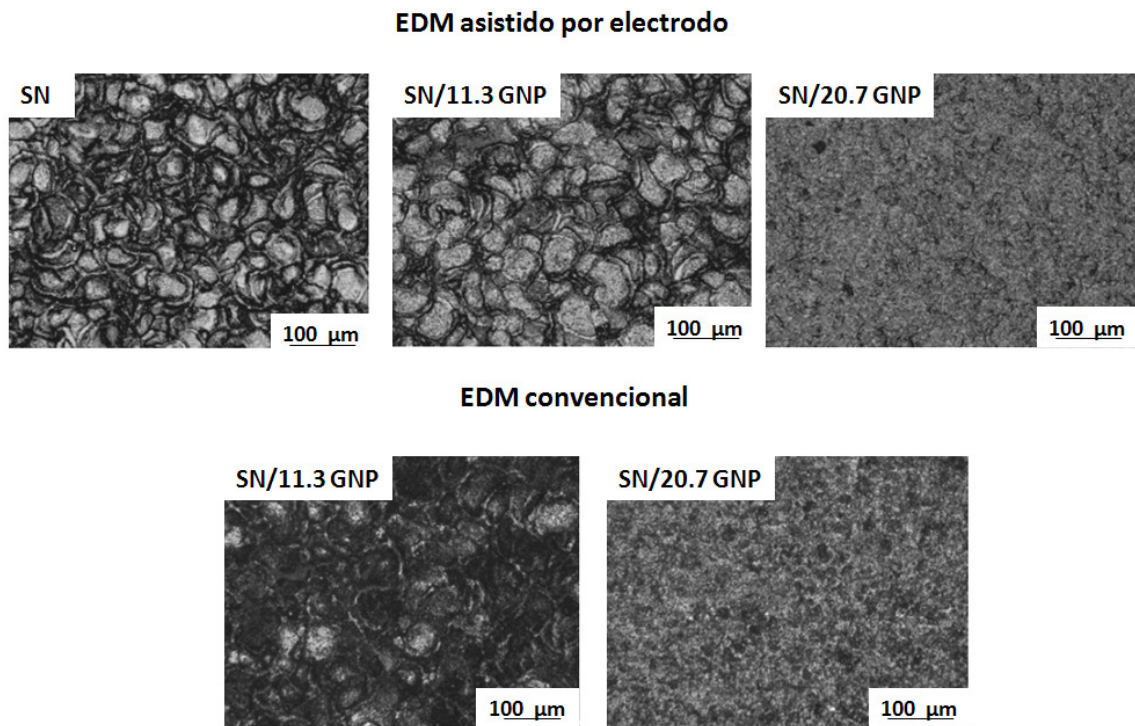


Figura 6.6 Micrografías de FE-SEM de la superficie de las muestras donde se han realizado los ensayos de EDM.

Estos datos preliminares muestran la posibilidad de realizar el mecanizado mediante EDM en materiales con nanoplaquetas de grafeno, cuyo contenido se podría ajustar manteniendo los valores de conductividad eléctrica necesarios si se utilizan nanoestructuras más exfoliadas como por ejemplo con rGO.

Referencias del Capítulo 6

- [1] D. Richerson. *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*. (2006) CRC Press.
- [2] M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Predeep, W. M Frenken. J. A. Heimberg, H. W. Zandbergen. *Superlubricity of graphite*. Phys Rev Lett (2004) 92, 126101 1-4
- [3] T. A Blanchet, J. L Lauer, Y. F Liew, S. J Rhee, W. G Sawyer. *Solid lubrication by decomposition of carbon monoxide and other gases*. Surf Coat Tech (1994) 64/69, 446-452.
- [4] A. Gangopadhyay, s. Jahanmir. *Friction and wear characteristics of silicon nitride graphite and alumina graphite composites*. Tribology Transactions (1991) 34, 257-265.
- [5] P. J. Blau, B. Dumont, D. N. Braski, T. Jenkins, E. S. Zanoria. M. C. Long. *Reciprocating friction and wear behavior of a ceramic-matrix graphite composite for possible use in diesel engine valve guides*. Wear (1999) 225-229, 1338-1349.
- [6] H. Hyuga, M. I. Jones, K. Hirao, Y. Yamauchi. *Tribological behavior of a Si_3N_4 / carbon short fiber composite under water lubrication*. J Am Ceram Soc (2004) 87, 699-702.
- [7] J. González-Julián, J. Schneider, P. Miranzo, M.I Osendi, M. Belmonte. *Enhanced tribological performance of silicon nitride based materials by adding carbón nanotubes*. J Am Ceram Soc (2011) 94, 2542-2548.
- [8] M. Belmonte, C. Ramírez, J. González-Julián, J. Schneider, P. Miranzo, M. I. Osendi. *The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics*. Carbon 61 (2013):431-435.
- [9] D. Hanaoka, Y. Fukuzawa, C. Ramírez, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte. *Electrical discharge machining of ceramic/ carbon nanostructure composite*. Procedia CIRP 6 (2013) 95-100
- [10] O. Malek, J. González-Julián, J. Vleugels, W. Vanderauwera, B. Lauwers, M. Belmonte. *Carbon nanofillers for machining insulating ceramics*. Materials Today (2011) 10, 496-501.

CONCLUSIONES

- La dispersión homogénea de nanoplaquetas y nanocintas de grafeno en una matriz de Si_3N_4 reduce el tamaño de grano de la matriz, siendo este efecto proporcional al grado de exfoliación de los nanorefuerzos y, considerando los distintos métodos por los cuales estas nanoestructuras han sido obtenidas, la microestructura se vería influenciada también por cambios en la fase líquida provocados por impurezas provenientes de estas síntesis.
- La densificación efectiva de los materiales, evitando su degradación o la reacción con la matriz de forma significativa requiere de técnicas rápidas como la sinterización por *spark plasma* y durante la misma, debido a la geometría plana de las nanoestructuras es inevitable que se produzca su orientación en la dirección perpendicular al eje de prensado y, a causa de ello, la anisotropía en las propiedades de los materiales.
- La oxidación de hojuelas de grafito como método de preparación de grandes volúmenes de nanoplaquetas constituidas por pocas capas de grafeno resulta más eficiente para el campo de los materiales compuestos que la exfoliación de grafeno prístino en medios orgánicos, ya que por esta vía se obtiene una gran dispersión en el espesor de las nanoplaquetas que no es deseable porque durante el mezclado con los polvos cerámicos y sinterización parte del material se vuelve a apilar.
- El proceso de sinterización por *spark plasma* resulta efectivo mejorando la cristalinidad de nanoplaquetas y nanocintas de óxido de grafeno porque reconstruye aceptablemente la red grafitica sin necesidad de un paso previo de reducción que afecte la calidad de la dispersión de las nanoestructuras en la mezcla de polvos cerámicos.

- La presencia de nanoplaquetas y nanocintas cambia el carácter dieléctrico del material monolítico aumentando la conductividad de los composites más de 10 órdenes de magnitud cuando se ha alcanzado la percolación eléctrica. Las diferencias en el grado de exfoliación y dimensiones de nanoplaquetas y nanocintas afectan este volumen crítico de percolación de manera que es menor hasta en un 70 % para los composites que contienen rGO y nanocintas con respecto al que se necesita para formar una red contactada de GNP.
- La conductividad térmica se ve afectada por la exfoliación y la cristalinidad de las nanoestructuras de modo que los defectos aún presentes en las hojas de óxido de grafeno reducido y el incremento de resistencias térmicas matriz – nanorefuerto debido a la mejor exfoliación reducen sus posibilidades de uso en la fabricación de composites con alta conductividad térmica. Por el contrario, utilizando nanoplaquetas de grafeno prístino se ha consigue aumentar la conductividad térmica hasta un 85 % a pesar de que los aditivos de sinterización contengan Al_2O_3 .
- Para un mismo contenido de nanoestructuras, el reforzamiento mecánico de los materiales también depende de las dimensiones y exfoliación de las nanoestructuras de grafeno obteniéndose con las plaquetas de rGO un valor máximo de $10.4 \text{ MPam}^{1/2}$ comparable a los valores obtenidos por técnicas que favorecen la transformación a la fase β y el crecimiento de grano. Este comportamiento se ha ajustado a un mecanismo de puenteo de donde se obtiene una resistencia efectiva 20 GPa más alta que la de las GNP debido al mayor volumen de nanoestructuras en la zona de puenteo, una mayor superficie del refuerzo perpendicular a la propagación de la grieta y la presencia de microondulaciones.
- Si se realiza una valoración conjunta del uso de nanoplaquetas y nanocintas de grafeno en el desarrollo de materiales compuestos de Si_3N_4 se puede ver que aunque los métodos de exfoliación y mezclado difícilmente llevan a la obtención un alto volumen de monocapas de grafeno dispersas, los niveles alcanzados han

sido suficientes para indicar el beneficio que estos materiales pueden brindar reduciendo significativamente el comportamiento frágil de la cerámica y dotando a los materiales compuestos de otras funcionalidades que podrían aprovecharse en el diseño de componentes con propiedades a medida.

ANEXO:

Técnicas experimentales de caracterización

A continuación se realiza una descripción detallada de las técnicas de caracterización más importantes para el desarrollo de esta tesis. Se incluye información sobre la preparación de muestras, tipo de equipo y las condiciones de medida, así como procedimientos seguidos para el cálculo de determinadas propiedades. Se ha preferido incluir esta exposición en un anexo que se puede consultar independientemente y no interfiere en el argumento principal del desarrollo de la tesis.

A.1. Mecanizado de muestras: Corte y pulido

En general, para la obtención de especímenes viables para su uso en las diferentes técnicas y ensayos ha sido preciso mecanizar (seccionar, esmerilar y pulir) las muestras sinterizadas (SPS). Estas eran discos con diámetro de 20 mm y espesor de 3 mm, que se han mecanizado utilizando una cortadora y una rectificadora, ambas provistas con muelas y discos adiamantados con tamaños del abrasivo adecuados para la labor. La cortadora es el modelo Accutom-50 de la casa Struers (Suecia) y la rectificadora de superficies planas, modelo RS-50/25 de la casa GER (España). Tanto el corte como el rectificado se realizaron con velocidad y avance automáticos y controlados de la herramienta y la muestra, respectivamente.

En los casos necesarios, se realizó el esmerilado/pulido de superficies planas de las muestras, en una pulidora automática modelo Phoenix 4000, de Buehler (Alemania) seleccionando la velocidad de giro y la presión a aplicar en cada caso. El proceso utilizado comprende diversos pasos sucesivos, primero se emplea papel de SiC con tamaño de partícula decreciente, P1200, P2500 y P4000, y se sigue con suspensiones de partículas de diamante de tamaños 6 μm y 3 μm . Para facilitar la manipulación de las muestras y su sujeción en el porta-muestras las muestras a pulir se embutían en resina epoxi que se curaba durante 24 h. Todos los procesos de mecanizado se realizaron utilizando liquido refrigerante.

A.2. Técnicas de caracterización de los materiales de partida y la microestructura de los composites.

En esta sección se describen las técnicas utilizadas en los Capítulos 2 y 3 para estudiar los materiales de partida (polvos cerámicos, nanoestructuras grafeno y sus composiciones), así como para caracterizar la microestructura de los materiales compuestos fabricados. En la figura A.1 se recoge un esquema del tipo de espécimen utilizado con cada técnica, y seguidamente se describen brevemente dichas técnicas.

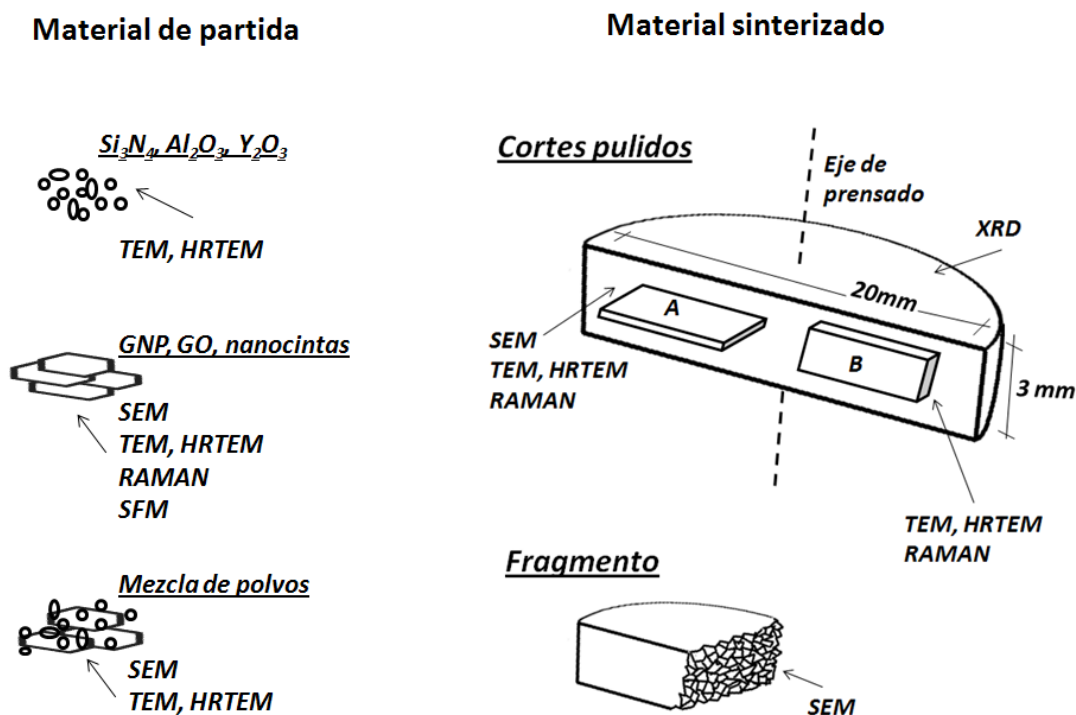


Figura A.1 Diagrama esquemático que resume las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar los polvos de partida y la microestructura de los materiales densos. Las superficies A y B son la perpendicular y la paralela al eje de prensado del SPS respectivamente.

A.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (con fuente de emisión electrones por efecto de campo, FE-SEM, “field emission scanning electron microscopy”) se utilizó para observar las nanoestructuras de partida (GNP, MWCNTs) y también las mezclas con los polvos cerámicos. En ambos casos, las muestras pulverulentas se depositaban en el porta-muestras sobre papel adhesivo de doble cara y se realizaba un recubrimiento con una fina capa de Au de aproximadamente 150 Å mediante pulverización catódica (*sputtering*) previo a la observación. Esta capa evitaba que las muestras se cargasen eléctricamente y aumenta el contraste.

En el caso de los materiales densos, se realizaban dos tipos de observaciones, por un lado superficies pulidas y convenientemente reveladas, y por otro, la superficie de fractura fresca. Para conseguir el perfecto revelado de la microestructura de los materiales de Si_3N_4 , en las muestras pulidas y perfectamente limpias, se realizaba un ataque de la superficie pulida con un plasma de tetrafluormetano (CF_4) y O_2 utilizando un atacador de plasma Emitech K1050X. Las condiciones del plasma (proporción de la mezcla y tiempo) se ajustaban dependiendo del tamaño, y de las características microestructurales de la muestra. Posteriormente, también se metalizaban con una fina película de Au.

Para analizar las superficies de fractura de las muestras se seccionaba una porción del disco sinterizado que, a continuación, se fracturaba mediante el impacto con una bola de WC sobre la misma. Igualmente se metalizaban antes de la observación.

Se utilizó un microscopio FE-SEM modelo S-4700 de Hitachi (Japón) con una resolución de 1.5-2 nm. Se utilizó generalmente un voltaje de aceleración de 20 kV, y las imágenes de la señal de electrones secundarios.

Para el análisis de imagen de las microestructuras, se realizó una transformación binaria de las micrografías. A continuación se aplicaba el software IMAGE J de análisis de imagen, utilizando la herramienta conteo de partículas, que determinaba área y el

mayor diámetro de cada partícula. Generalmente se analizaban secciones de $6\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$, representativas de la microestructura, que permitían un conteo de al menos 300 granos.

A.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, “transmission electron microscopy”) se empleó para poder resolver los bordes de grano así como los puntos triples de los materiales sinterizados, tanto en monolíticos como en los composites. En este último caso, tenía particular interés, por la novedad, el análisis de las fronteras Si_3N_4 /estructuras de grafeno. Además, se ha obtenido información sobre la cristalinidad de los materiales mediante la difracción de electrones. Esto permitía la observación de los planos atómicos del grafeno apilados en la dirección de eje c , en los cantos de las nanoplaquetas y también en las nanocintas. Los patrones de difracción de electrones de cada fase se indexaron utilizando modelos con las posiciones atómicas de las fases α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 y del grafito generados con el software CaRIne 3.1.

En el caso de los materiales de partida, los especímenes para observación se obtuvieron dispersando las mezclas de la composición de polvos (Si_3N_4 y aditivos oxidicos) más las correspondientes nanoestructuras de carbono (GNP, GO, rGO-1500 °C y nanocintas) en acetona mediante ultrasonidos y depositando una gota de esta dispersión en una rejilla de Cu.

Para la observación de los materiales densos, se cortaron láminas finas ($300\ \mu\text{m}$ de espesor) y sección de $6 \times 6\ \text{mm}^2$ (cuando fue posible), orientadas en dos formas diferentes (perpendicular y paralela a las superficies de los discos de SPS), con el fin de poder observar las nanoplaquetas de canto y en el plano del grafeno, respectivamente. A continuación, se extrajeron discos de $2.3\ \text{mm}$ ó $3\ \text{mm}$ de diámetro, utilizando cortadora de ultrasonidos modelo 601 de Gatan y broca adiamantada. El espesor de estos discos se redujo hasta $100\text{-}120\ \mu\text{m}$ utilizando una herramienta especial de agarre (Gatan) para el pulido manual y posteriormente, se realizaba el adelgazamiento hasta

20-30 μm de la parte central del disco con una micro-muela desbastadora (*dimple grinder*) modelo 656 de Gatan, utilizando pasta de diamante. A continuación las muestras con 2.3 mm de diámetro se fijaron con un adhesivo a una arandela de Cu de 3 mm. Finalmente, se pasaba al adelgazador iónico modelo Fischione 1010, con iones de argón y condiciones iniciales de 7 kV, 2 mA que se redujeron hacia el fin del proceso a 2 kV, 1 mA, para evitar el daño de las nanoestructuras.

El microscopio TEM es un equipo Philips TECNAI 20 con voltaje de aceleración de 200 kV, y se obtuvieron las imágenes con una combinación de campo claro (BF, “bright field”) y campo oscuro (DF, “dark field”) así como imágenes de alta resolución (HRTEM). El límite de resolución de este equipo es de 2.7 Å. Además se utilizó el detector de dispersión de energías de rayos x (EDS, “energy dispersive X-ray spectroscopy”) para el análisis elemental. Los patrones de difracción de electrones se obtuvieron mediante selección de área (SAED, “selected area electron diffraction”) y nano difracción (NBED, “nano-beam electron diffraction”).

A.2.3 Microscopía electrónica de ultra alta resolución

Para observaciones muy específicas se recurrió al uso de un microscopio electrónico en modo STEM (“scanning transmission electron microscopy”), con corrección de aberración esférica de la lente condensadora y resolución de 0.8 Å, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica ubicado en la Universidad Complutense de Madrid. El equipo es un JEM ARM 200CF de JEOL con el cual, en concreto, se estudió un composite de Si_3N_4 con nanoplaquetas de rGO (7.2 vol.%) para visualizar a mayor resolución las intercara entre la fase cerámica y las rGO mediante imágenes en campo claro (BF), campo oscuro (DF) y campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, “high angular annular dark field”). Además se realizaron análisis mediante espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS, “electron energy loss spectroscopy”), que permitió la realización de mapas de distribución elemental de C, Si, N y O en la intercara rGO/ Si_3N_4 .

A.2.4 Microscopía Raman confocal

Las nanoestructuras de carbono presentan un espectro Raman característico con tres bandas principales y números de onda de $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ (D), $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (G), $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (2D), cuya forma e intensidad puede cambiar dependiendo del tipo de nanoestructura y su cristalinidad. Además, debido al entorno atómico, se pueden generar tensiones residuales que modifican la posición de estas bandas, desplazándolas.

Esta técnica ha sido particularmente útil para seguir los cambios en la estructura de las nanoplaquetas y nanocintas así como el grado de exfoliación de las nanoestructuras. Asimismo, en el caso del Si_3N_4 permite distinguir fácilmente las fases α y β (Figura A.2), e incluso detectar pequeños contenidos de Si elemental (520 cm^{-1}) o de la fase de SiC (796 cm^{-1}), que aparece de forma residual como un producto de la reacción esporádica con fases carbonosas.

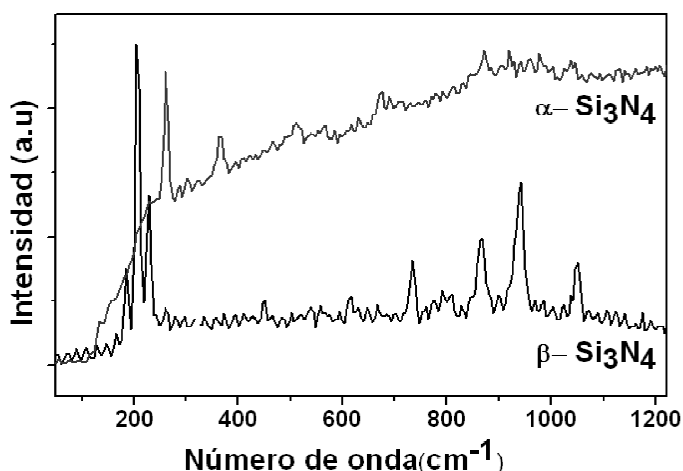


Figura A.2 Espectros Raman de materiales sinterizados por SPS, uno con contenido mayoritario de fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ y otro contenido mayoritario de fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Para obtener los espectros, los polvos de nanoplaquetas y nanocintas (GNP, GO, rGO, MWCNT, nanocintas) se dispersaron en etanol o alcohol isopropílico y se depositó una gota de estas dispersiones sobre un portaobjetos de vidrio. Por el contrario, las

muestras sinterizadas fueron cortadas y pulidas para observar tanto la superficie perpendicular como paralela al eje de prensado.

La adquisición de los espectros se llevó a cabo con un microscopio Raman confocal modelo Alpha300 de WITec, con longitud de onda de 532 nm, utilizando el objetivo de 100x y realizando barridos de 20 μm x 20 μm , distribuidos en 100 x 100 puntos. El tiempo de adquisición en cada punto fue de 60 ms. A partir de esta colección de espectros se construyeron los mapas de intensidad de bandas determinadas. El software WITec Project 2.08 permitió el tratamiento de los espectros para la eliminación de fondo, ruido, obtención del promedio así como la construcción y tratamiento de los mapas. La deconvolución de las bandas D y G se realizó aproximándolas a una función lorentziana.

A.2.5 Microscopía de fuerzas atómicas

El espesor de las nanoplaquetas se determinó mediante microscopía de aproximación (SPM, “scanning probe microscopy”), en particular con barrido por fuerzas atómicas (SFM/AFM, “scanning force microscopy/atomic force microscopy”).

Las muestras de las nanoplaquetas y nanocintas se prepararon mediante dispersión con ayuda de ultrasonidos en medio de alcohol isopropílico (GNP) y etanol (GO, nanocintas) y posterior depósito con un *spin-coater* o con un aerógrafo sobre substratos de Si (obleas), mica (Ted Pella, V1) o portaobjetos de vidrio, para impedir que las plaquetas se aglomerasen.

Se utilizaron dos equipos de la marca Nanotec Electrónica con unidad de control modelo Dulcinea y puntas Nanosensor (Si, $k = 3 \text{ Nm}^{-1}$) para el modo de contacto intermitente (tapping), Nanosensor (Si, $k = 40 \text{ Nm}^{-1}$) para el modo dinámico y Olympus (SN, $k = 0.4 \text{ Nm}^{-1}$) para el modo de contacto. Las imágenes se trataron con el software WSxM 4.0 Beta 3.0 de Nanotec. Para determinar el espesor aproximado de las nanoestructuras se obtuvieron los perfiles de altura de al menos 20 nanoestructuras.

A.2.6 Difracción de rayos X

El contenido relativo de las fases α y β del Si_3N_4 se determinó mediante los espectros de difracción de rayos x (x-ray diffraction, XRD) de los discos sinterizados, siguiendo el método de cuantificación de Gazzara y Messier [1] a partir de la intensidad de las reflexiones (210) de cada fase (Figura A.3).

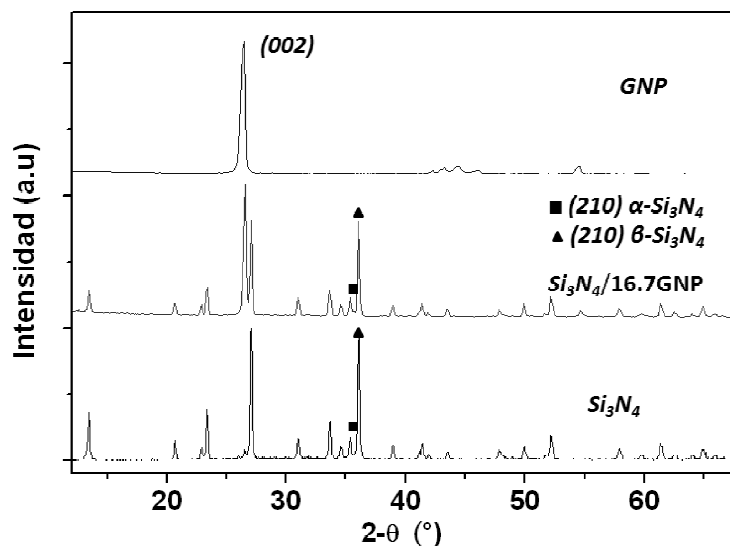


Figura A.3 Difractograma de un material monolítico de Si_3N_4 , un composite con 16.7 vol.% de GNP y de las nanoplaquetas GNP. Se ha indicado cuales son las reflexiones (210) de las fases α y β del Si_3N_4

Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance empleando la radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, en el rango 2θ de 10-70° y velocidad de 2 °/min. La identificación de los picos y las intensidades se llevó a cabo con el programa DIFFRAC.EVA y la base de datos del equipo.

A.3 Técnicas de medida de propiedades eléctricas y térmicas

Estas técnicas fueron utilizadas en los Capítulos 2 y 4 y se resumen en la figura A.4 junto con la geometría necesaria para realizar las medidas, de la misma forma que se ha hecho para la caracterización microestructural.

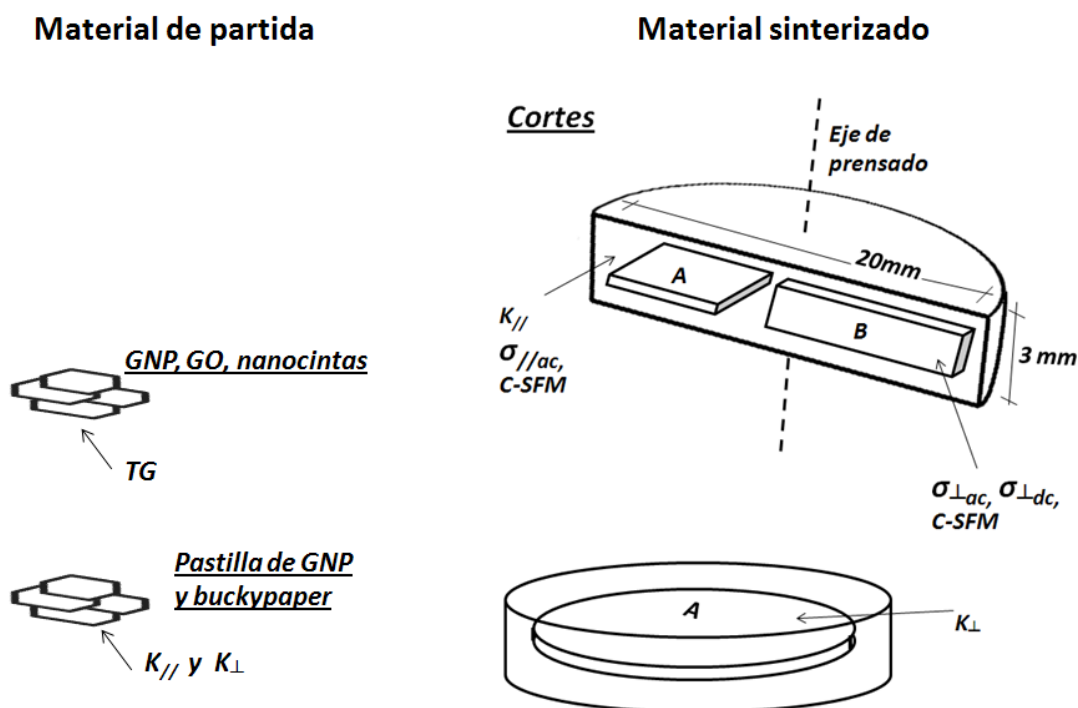


Figura A4. Diagrama esquemático que resume las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales. Las superficies A y B son la perpendicular y la paralela al eje de prensado del SPS respectivamente.

A.3.1 Análisis termogravimétrico

La variación de la masa de las nanoestructuras (GNP, GO y nanocintas) en función de la temperatura se determinó, en atmósferas de aire y argón, para evaluar las pérdidas de peso durante el proceso de sinterización, para así poder estimar la densidad teórica de los composites.

Se utilizó un equipo de análisis térmico diferencial con termobalanza modelo SETSYS Evolution1750 de Setaram con porta-muestras de platino. El rango de temperaturas utilizado fue de 300 a 1273 K, con una velocidad de calentamiento de 10 Kmin⁻¹.

A.3.2 Difusividad térmica

La difusividad térmica (α) se midió mediante el método del pulso láser, y con ella se calculó la conductividad térmica (k) mediante la expresión:

$$k = \alpha \rho C_p \quad (\text{A.1})$$

Donde, ρ es la densidad y C_p el calor específico.

La difusividad, α , se determina calentando homogéneamente una cara de la muestra planoparalela y con una geometría fija, mediante su iluminación con un pulso láser. Un detector de infrarrojos recoge en la cara opuesta el incremento de temperatura, en función del tiempo, a medida que el calor se transmite a través del espesor de la muestra. Igualmente, se pueden hacer medidas en el mismo plano de la muestra colocando una máscara que deja descubiertas zonas de la muestra a cierta distancia desde su centro de modo que se pueda medir el incremento de temperatura en la dirección radial. Esto ha resultado particularmente interesante para determinar la conductividad/difusividad de los materiales compuestos en las dos direcciones de interés (paralela y perpendicular al eje de prensado). El incremento de temperatura se registra como una señal eléctrica y la curva $V(t)$ se ajusta mediante modelos matemáticos, incluidos en el software del equipo, para obtener α (ej. fig A.5). Para la dirección perpendicular (difusividad *in-plane*) se utiliza un modelo bidimensional en el que se debe indicar además el valor de $\alpha_{//}$ en la dirección transversal, en la misma muestra[2].

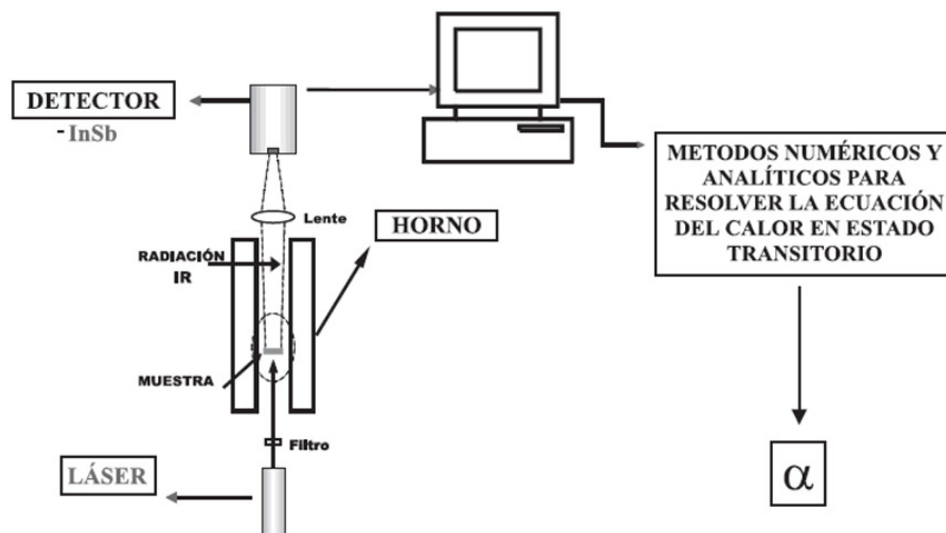


Figura A5 Diagrama esquemático del método de pulso láser para medir la difusividad térmica [2].

Para las medidas transversales, es decir en la dirección paralela al eje de prensado ($\alpha_{//}$), se usaron cuadrados de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ y 1 mm de espesor. Para la dirección perpendicular, o difusividad en el plano de las muestras (α_{\perp}), se mecanizaron discos con 20 mm de diámetro por 700 μm de espesor.

El equipo es el Thermalflash 2200 de Holometrix (ahora Netzsch). $\alpha_{//}$ se midió entre 373 K y 1073 K en atmósfera de Ar. También se realizaron medidas de difusividad durante el enfriamiento sin observarse cambios respecto a los datos del calentamiento. La medida en el plano, α_{\perp} , solo se puede determinar a temperatura ambiente. En la figura A.6 se puede ver la difusividad de todos los materiales (monolíticos, composites y pastillas compactas de nanoplaquetas y de buckypaper) en función de la temperatura. Los datos son el promedio de al menos 3 disparos del láser a cada temperatura. En la gráfica también se indica el contenido relativo de la fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, pues es determinante a la hora de hacer comparaciones, como se ha discutido con anterioridad. Se han incluido estos datos en esta parte porque, aunque la conductividad térmica es una propiedad físicamente más intuitiva, la difusividad es la medida directa.

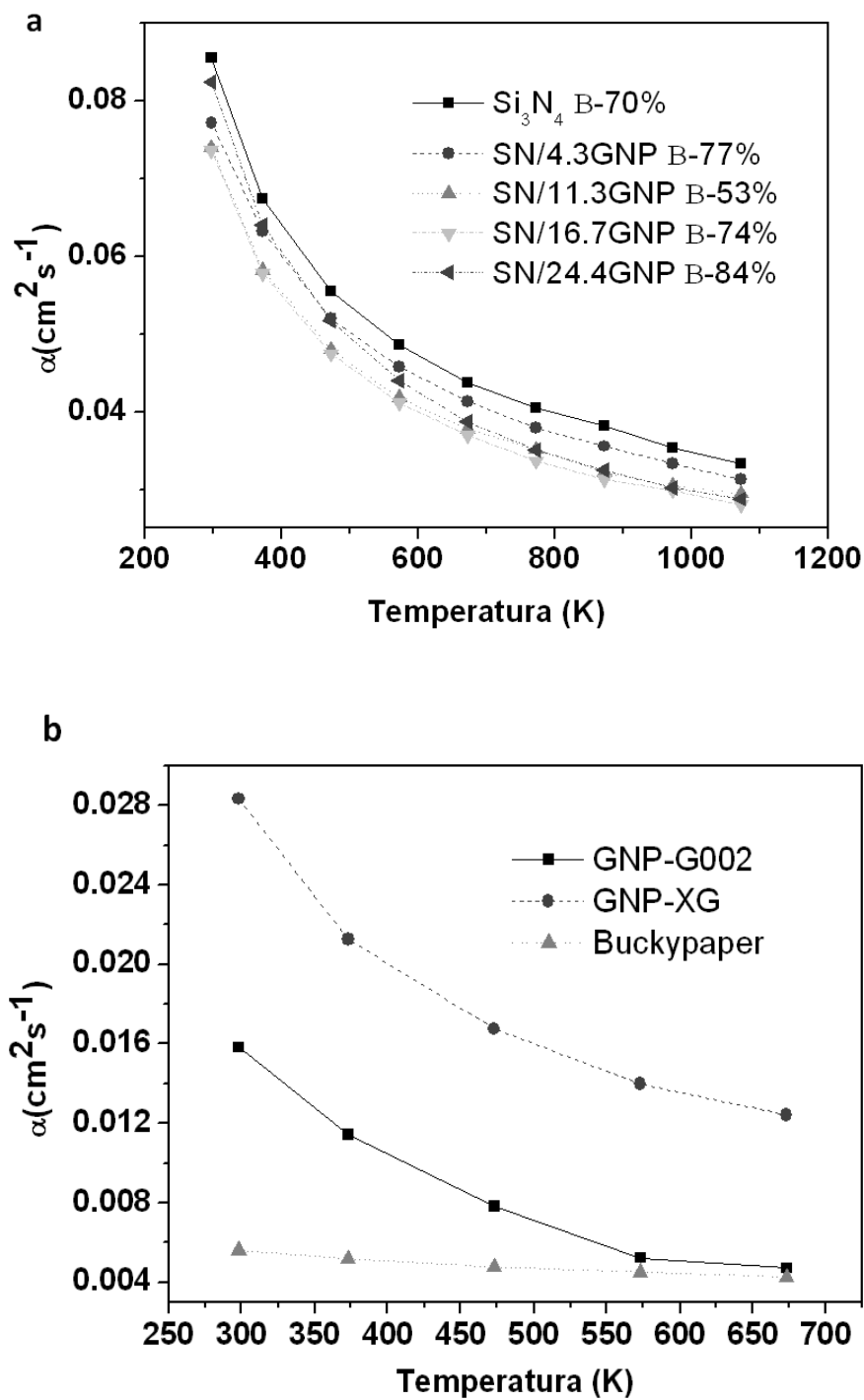


Figura A.6 $\alpha_{//}$ en función de la temperatura **a)** del Si_3N_4 y de los materiales compuestos con distintos contenidos de GNPs (se muestra también el contenido de fase β) y **b)** de las muestras de nanoplaquetas y de papel de nanotubos, ambas fabricadas por prensado uniaxial.

El calor específico (C_p), en función de la temperatura, se obtuvo mediante la regla de las mezclas utilizando los datos de cada fase que genera el software de cálculo termodinámico HSC 5.1 Outokumpu. Para las nanoplaquetas se utilizó el valor tabulado del grafito. Además se compararon estos resultados con datos experimentales obtenidos por calorimetría diferencial (Q200, TA Instruments) en el material monolítico y la composición con 24.4 vol.% de GNP, en el rango de temperaturas 320 K - 873 K. Como se observa en la figura A.7, los valores experimentales y los calculados muestran que las diferencias entre ambos métodos son menores al 5 % para temperaturas por debajo de 473 K y que C_p es algo superior en la muestra con nanoplaquetas.

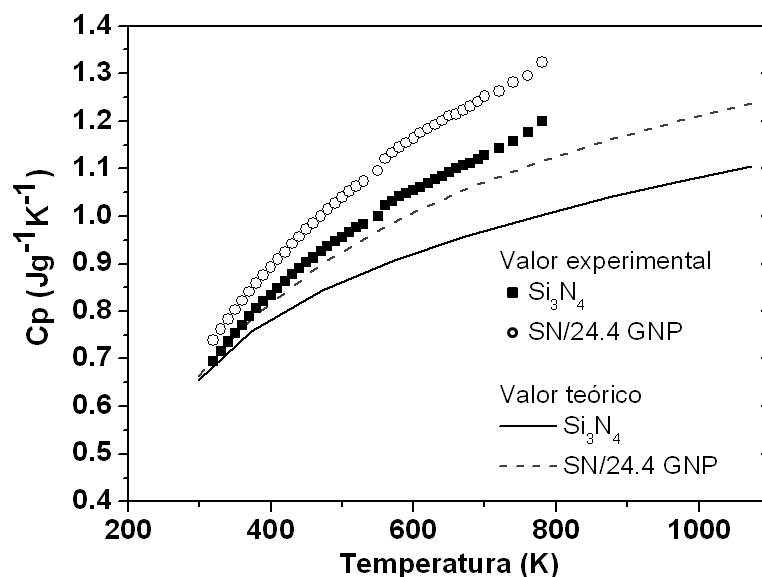


Figura A.7 C_p en función de la temperatura obtenido a partir de los datos generados para cada fase usando el software HSC Outokumpu y por DSC.

A.3.3 Medidas de conductividad eléctrica

Las medidas eléctricas se llevaron a cabo durante una estancia de la doctoranda en el Centro para la Investigación en Materiales Cerámicos y Compuestos (CICECO), en la Universidad de Aveiro. Se realizaron medidas tanto en corriente continua (dc) como en corriente alterna (ac), en función de la temperatura.

En la figura A.8 se muestra un esquema de las 4 configuraciones de medida empleadas, y un esquema del soporte de alúmina utilizado, para tener la posibilidad de variar la temperatura en algunas muestras. Se cortaron muestras tipo barra de $13 \times 2.3 \times 2.5 \text{ mm}^3$ y muestras de mayor superficie (perpendicular al eje de prensado) de $13.5 \times 10 \times 2.6 \text{ mm}^3$. Se aplicó pintura de plata Agar G302 en las superficies de interés, según cada configuración de medida, y también para mejorar el contacto entre los hilos de Pt y la muestra.

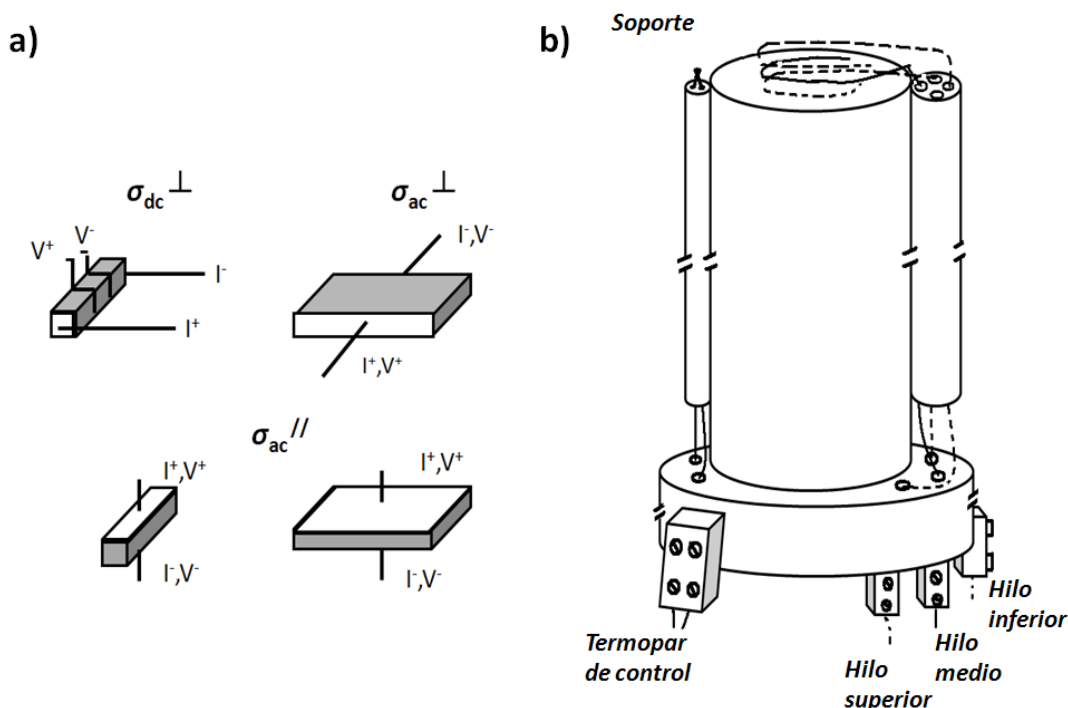


Figura A.8 a) Diagrama esquemático que muestra la geometría de las muestras y los contactos eléctricos para las medidas de resistencia en las direcciones perpendicular y paralela a la dirección de prensado. **b)** Soporte de alúmina para las medidas realizadas en función de la temperatura.

En el caso de la dirección paralela al prensado las medidas se realizaron con un LCR Agilent E4980A con un barrido de frecuencia entre 20 Hz -2 MHz. Debido a la alta conductividad de las muestras todas las curvas en el plano complejo (Z' , Z'') fueron puntos sobre Z' con la prolongación característica en la dirección de $+Z''$ debida a la inductancia de los hilos (Fig. A.9 a). Por otra parte, para las medidas en corriente continua se utilizó una fuente Agilent E364xA y un multímetro marca Fluke, variando la

corriente hasta 100 mA y se determinó la resistencia (R) del ajuste a un comportamiento óhmico con al menos 5 puntos de medida (Fig. A.9 b). La conductividad eléctrica de los materiales se obtuvo a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S} \quad (\text{A.2})$$

donde, L es la distancia entre las caras paralelas y S el área de dichas caras (fig. A7a).

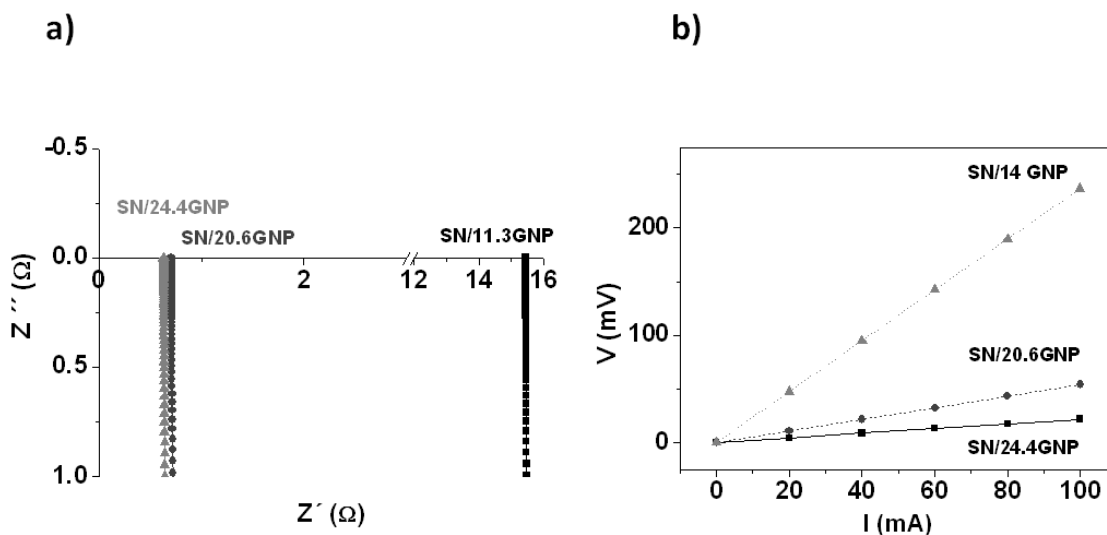


Figura A.9 Ejemplos de **a)** las curvas de impedancia obtenidas para tres composiciones en la dirección paralela al eje de prensado y **b)** las curvas (I,V) de las medidas en corriente continua a cuatro puntas para tres composiciones en la dirección perpendicular.

A.3.4 Microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor

El aumento de los caminos de conductividad (aumento de fase conductora contactada) debido al incremento de nanoplaquetas en el material compuesto y las diferencias en la conductividad para las dos orientaciones de interés (perpendicular y paralela al eje de prensado) fueron estudiados por microscopía de fuerzas atómicas en modo conductor (C-AFM, “conducting atomic force microscopy”), durante una estancia en el grupo de Materiales Nanoestructurados del Instituto de Ciencia de los Materiales de Barcelona (ICMAB).

La técnica consiste en realizar un barrido con el AFM en modo contacto utilizando una punta conductora y aplicando una diferencia de potencial entre la punta y una pinza que se conecta a un extremo de la muestra. De esta forma se adquieren de forma simultánea señales de topografía y corriente si la muestra también es conductora, lo cual posibilita relacionar ambas características localmente.

Se mecanizaron muestras de $6 \times 4 \times 0.7 \text{ mm}^3$ de las composiciones con 16.7 y 20.6 vol.% de nanoplaquetas de GNP, donde la cara de $6 \times 4 \text{ mm}^2$ corresponde a la superficie perpendicular al eje de prensado y además, de ésta última, también se preparó la superficie paralela al eje de prensado con dimensiones $6 \times 2.7 \times 0.7 \text{ mm}^3$. Las muestras con las superficies de estudio pulidas, se colocaron en un soporte con una pequeña pinza metálica.

Las medidas se realizaron en condiciones de 2 % de humedad utilizando una punta de Si recubierta con diamante dopado con boro y con una constante de fleje $k = 3 \text{ Nm}^{-1}$. Se adquirieron mapas de topografía $z(x,y)$ y corriente $I(x,y)$ de distintas zonas de las superficies aplicando un voltaje de polarización en un rango de 500 mV a 2500 mV, verificando mediante curvas de fuerza-distancia que las características de la punta (y contacto eléctrico entre la punta y la superficie) no cambiaran después de cada barrido.

Como se discutió en el Capítulo 4, la dependencia con el espesor de la muestra se eliminó utilizando una configuración horizontal, en la que uno de los electrodos es la pinza metálica que toca la superficie de la muestra y el otro electrodo es la punta conductora.

Para determinar la cantidad de fase conductora observada se utilizaron los programas WSxM 4.0 Beta 3.0 de Nanotec e Image J, de la manera mostrada en la figura A10, primero se transformaron las imágenes a mapas de contorno, eliminando los elementos generados en este proceso que no se correspondieran con la imagen original. Posteriormente se llenó el mapa de contornos y se realizó el análisis de imagen de las estructuras delineadas. Finalmente, se comparó el área ocupada por nanoplaquetas / fase conductora con respecto al total.

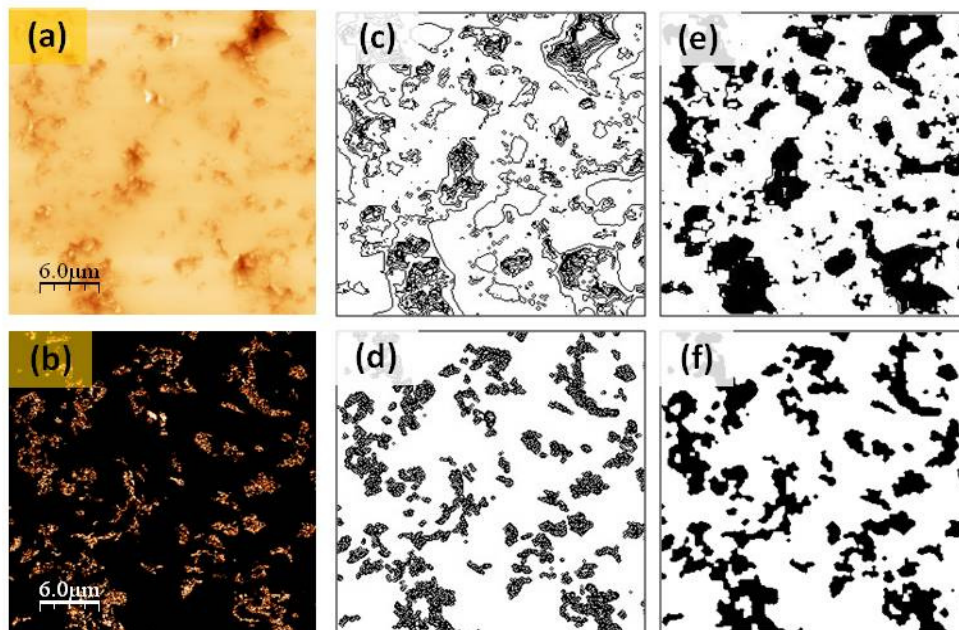


Figura A.10 Ejemplo de conteo de zonas conductoras. (a) y (b) son las imágenes de topografía y corriente, respectivamente, de la superficie perpendicular al prensado de una muestra de Si_3N_4 con 20.6 vol. % de GNP. (c) y (d) muestran los mapas de contorno que corresponde a las imágenes originales y (e) y (f) son los mapas con los contornos llenos que se han usado para el conteo de partículas.

A.4 Medida de las propiedades mecánicas

Resumen de las técnicas de caracterización mecánica y de la geometría de las muestras utilizadas en el Capítulo 5:

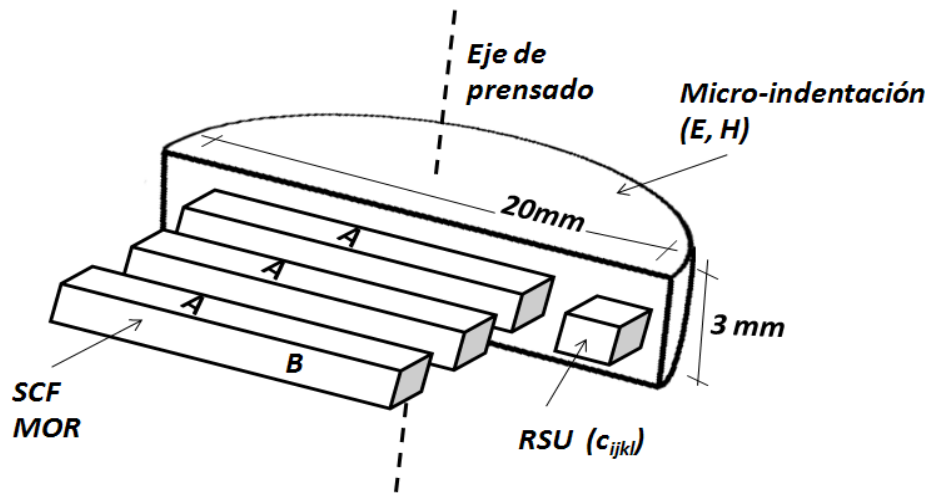


Figura A.11. Diagrama esquemático que resume las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades mecánicas de los materiales. Las superficies A y B son la perpendicular y la paralela al eje de prensado del SPS respectivamente.

A.4.1 Indentación instrumentada (micro- indentación Vickers)

La técnica de indentación instrumentada con punta Vickers se ha utilizado para medir el módulo elástico de los materiales según el método de Oliver y Pharr. En esencia se basa en el análisis de la curva de descarga, establecer correctamente el valor de la profundidad de penetración y estimar con el factor de forma del indentador el área de contacto [3],

La curva de descarga (Fig. A.12) se puede aproximar mediante la expresión:

$$P = K(h - h_f)^m \quad (\text{A.3})$$

donde K y m son constantes y $(h - h_f)$ es el desplazamiento elástico.

La rigidez viene dada por $S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$ (A.4)

y es la pendiente de la curva de descarga en el punto de carga máxima, siendo E_r el módulo reducido y A el área de contacto.

El área de contacto $A_c = f(h_c)$ (A.5)

La función $f(h_c)$ es una función de calibración del indentador y en el caso del área real de contacto de un indentador Vickers tendría la siguiente forma,

$$A_c = 4 \operatorname{sen}(68) / \cos^2(68) h_c^2 \quad (\text{A.6})$$

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (\text{A.7})$$

donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador.

Una vez conocido E_r , se puede obtener el módulo elástico del material E a través de los coeficientes de Poisson del material, ν , del indentador, ν_i , y el módulo elástico del indentador E_i utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{A.8})$$

E_i y ν_i son los valores correspondientes al diamante.

La dureza del material H en términos de la diagonal de la huella d se obtiene como,

$$H = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (\text{A.9})$$

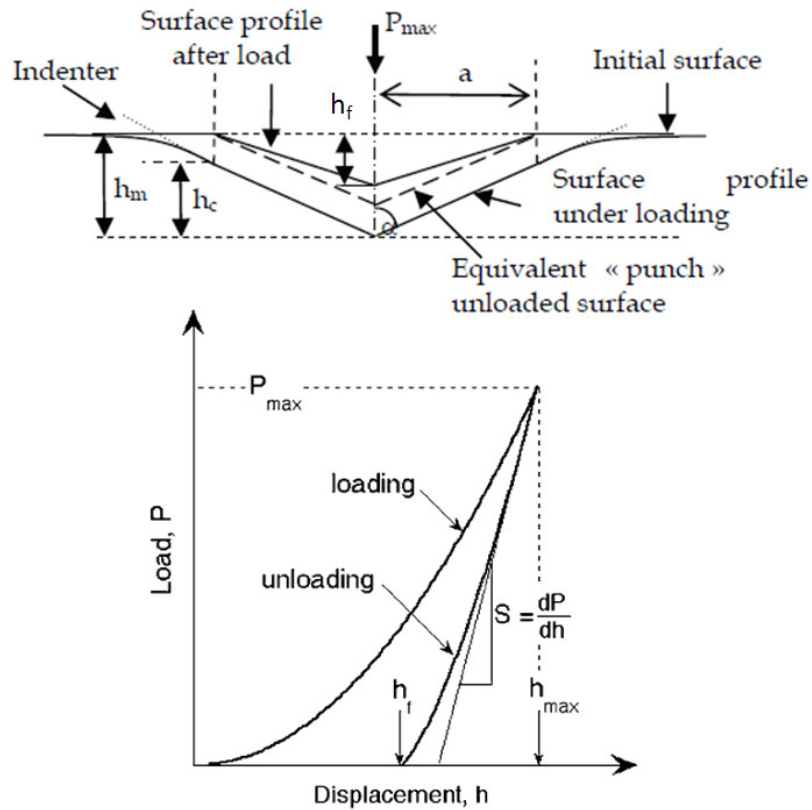


Figura A.12 Diagrama esquemático del perfil de una huella y de la curva carga-desplazamiento durante una indentación [4].

Para los ensayos de módulo elástico y dureza se utilizó un equipo de micro-indentación CETR (ahora Brucker) modelo APEX-1, realizando una batería de 10 indentaciones a una carga de 1 kg.

A.4.2 Espectroscopia de resonancia ultrasónica

La técnica de espectroscopia de resonancia ultrasónica (RSU, "resonant ultrasound spectroscopy") permite obtener todas las componentes del tensor de coeficientes elásticos mediante un método de inversión de las frecuencias naturales de oscilación de un material con geometría y densidad conocidas. Estas medidas fueron realizadas mediante una colaboración con el grupo del Dr. Hanus Seiner en el Instituto de Termomecánica de Praga. La diferencia con la técnica RSU tradicional radica en que la muestra no se sujeta con dos transductores sino que se coloca sobre una pieza de

corcho permitiendo la oscilación libre de la muestra. En la figura A.13 se muestra un diagrama esquemático de este montaje [5]. La excitación es producida por un pulso láser y la detección de los distintos modos de resonancia se lleva a cabo mediante un interferómetro. Por otra parte, se calcula el espectro de frecuencias partiendo de valores iniciales del tensor $C_{ijkl}(0)$ y se compara con las frecuencias medidas mediante un algoritmo de minimización no lineal hasta que coincidan los espectros experimental y teórico, obteniendo de este último los valores corregidos de C_{ijkl} .

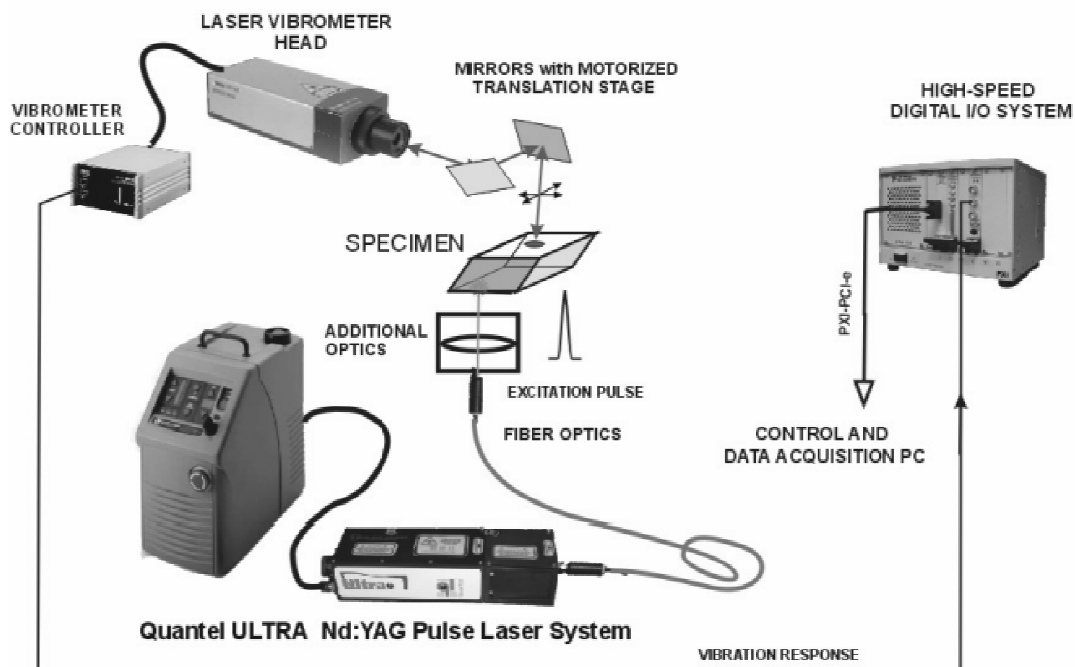


Figura A.13 Diagrama esquemático de la técnica de RSU sin contacto, para la medida de los modos de vibración elástica de un material. (Instituto de Termomecánica de Praga)

Se utilizaron para las medidas muestras con geometría de prisma rectangular de $4 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ con la cara de $4 \times 3 \text{ mm}^2$ pulida. Se utilizó un laser de Nd:YAG modelo TWO-45Q de General Photonics y un interferómetro Vibrometer Polytec OFV-2570, que realiza un barrido de la superficie con una precisión de $1.25 \mu\text{m}$.

A.4.3 Tenacidad a la fractura mediante flexión de probetas con grietas superficiales cortas.

La tenacidad a la fractura se obtuvo por el método de flexión de probetas con grietas superficiales cortas (SCF, “surface crack in flexure”), introduciendo una grieta semielíptica mediante indentación Knoop.

Newman y Raju desarrollaron una expresión del factor de intensidad de tensiones para una grieta superficial semielíptica en una placa finita (Fig. A.14) sometida a tracción y flexión [6]:

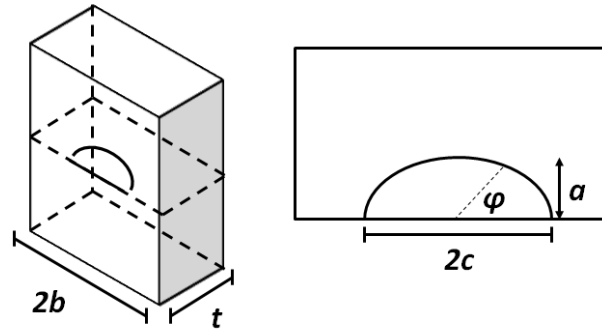


Figura A.14 Grieta superficial en una placa finita.

$$K_I = (S_t + HS_b) \sqrt{\pi \frac{a}{Q}} F\left(\frac{a}{t}, \frac{a}{c}, \frac{c}{b}, \varphi\right) \quad (\text{A.10})$$

donde S_t y S_b son los esfuerzos en la grieta debidos a tracción y flexión respectivamente. En el caso particular del ensayo de tenacidad por SCF tan solo se aplica flexión quedando la expresión reducida a,

$$K_I = (HS_b) \sqrt{\pi \frac{a}{Q}} F\left(\frac{a}{t}, \frac{a}{c}, \frac{c}{b}, \varphi\right) \quad (\text{A.11})$$

Las funciones Q , F y H han sido definidas en la referencia [6] a partir de ajustes semi- empíricos, partiendo de aproximaciones específicas para las dimensiones de la grieta y las de la placa,

$$Q = 1 + 1.464 \frac{a^{1.65}}{c}, \text{ con } a/c \leq 1 \quad (\text{A.12})$$

$$F = \left[M_1 + M_2 \left(\frac{a}{t} \right)^2 + M_3 \left(\frac{a}{t} \right)^4 \right] f_\varphi g f_w \quad (\text{A.13})$$

donde

$$f_\varphi = \left[\left(\frac{a}{c} \right)^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \right]^{1/4} \quad (\text{A.14})$$

$$g = 1 + \left[0.1 + 0.35 \left(\frac{a}{t} \right)^2 \right] (1 - \sin \varphi)^2 \quad (\text{A.15})$$

$$f_w = \left[\sec \left(\frac{\pi c}{2b} \sqrt{\frac{a}{t}} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.16})$$

pero estas tres funciones son próximas a 1 cuando $a \ll t$ (como es el caso de los ensayos realizados) y en el punto inferior de la pre-grieta $\varphi = \pi/2$, de manera que F se expresa finalmente como:

$$F = \left[1.13 - 0.09 \left(\frac{a}{c} \right) \right] + \left[-0.54 + \frac{0.89}{0.2 + (a/c)} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^2 + \left[0.5 - \frac{1}{0.65 + \left(\frac{a}{c} \right)} + 14 \left(1 - \frac{a}{c} \right)^{24} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^4 \quad (\text{A.17})$$

$$Y \quad H = H_1 + (H_2 - H_1) \sin^p \varphi \quad (\text{A.18})$$

$$p = 0.2 + \frac{a}{c} + 0.6 \frac{a}{t} \sim 1 \text{ con } a/c \leq 1 \text{ y } a \ll t, \text{ y tomando } \varphi = \pi/2, \quad (\text{A.19})$$

$$H = H_2 = 1 - \left[1.22 - 0.12 \frac{a}{c} \right] \frac{a}{t} + \left[0.55 - 1.05 \left(\frac{a}{c} \right)^{0.75} + 0.47 \left(\frac{a}{c} \right)^{1.5} \right] \left(\frac{a}{t} \right)^2 \quad (\text{A.20})$$

Finalmente, el esfuerzo máximo que soporta una probeta antes de romperse durante un ensayo de flexión se puede obtener por la fórmula de Navier como

$$\sigma_{max} = \frac{-My}{I} \quad (\text{A.21})$$

donde I es el momento de inercia de la sección respecto al eje neutro, M es el momento flector e y la distancia hasta el eje neutro. Para la sección rectangular de una probeta con ancho $2b$ y altura t , $I = 2bt^3/12$, $y = t/2$ y la máxima tensión debida a un momento flector M puede escribir

$$S_b = \frac{3M}{bt^2} \quad (\text{A.22})$$

b es la mitad del ancho de la placa y t su altura, según se ha representado en la figura A14.

Para un ensayo de flexión en 4 puntos (Fig. A.15) como el propuesto por la norma ASTM-C142,

$$M = \frac{Pa}{2}, \quad (\text{A.23})$$

y tomando la distancia entre apoyos inferiores (L_2) y superiores (L_1) tal que $L_2=2L_1$

$$M = \frac{P}{2} \frac{(L_2 - L_1)}{2} = \frac{PL}{4} \quad (\text{A.24})$$

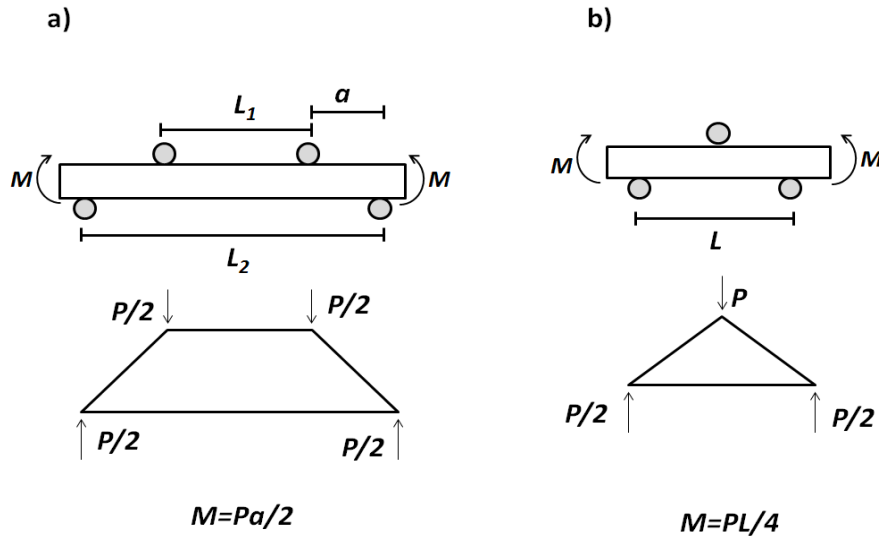


Figura A.15 Distribución de la carga y momento flector **a)** en el ensayo de flexión en 4 puntos y **b)** en el ensayo de flexión en 3 puntos.

Para un ensayo de flexión en 3 puntos (Fig A.15),

$$M = \frac{PL}{4} \quad (\text{A.25})$$

y tiene la misma forma que la expresión anterior, de modo que para ambos tipos de ensayo se obtiene:

$$S_b = \frac{3PL}{2Bt^2} \quad (\text{A.26})$$

donde B es el ancho de la placa ($B=2b$), y L será la distancia entre apoyos para el ensayo de flexión en 3 puntos ó la diferencia entre los apoyos superiores e inferiores para el ensayo de flexión en 4 puntos.

Así, la expresión final para la tenacidad es:

$$K_{Ic} = \frac{3P_{max}L}{2Bt^2} H_2 \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} F \quad (A.27)$$

A partir de discos plano paralelos, pulidos por una cara, se mecanizaron probetas con dimensiones 14.5 mm x 2 mm x 2.5 mm (Fig. A.16 a), se biselaron en una pulidora manual con papel de SiC y se hizo una indentación Knoop en la cara pulida (superficie A en la figura A.11) con una carga de 10 kg (longitud de la diagonal, d entre 300 y 400 μm), orientándola de forma que la diagonal fuera perpendicular a la longitud de la barra. El área deformada por el indentador tiene una profundidad aproximada $d/30$ y se suprimió mediante pulido manual hasta cinco veces esa distancia, como recomienda en la norma, para eliminar las tensiones en el entorno de la huella [7]. Se utilizó un indentador V-100A de Leco.

Posteriormente se realizó el ensayo de flexión en 3 puntos con una máquina universal de ensayos (INSTRON modelo 1114) y con un sistema de apoyos de MTS como el que se observa en la figura A.16 b (distancia entre apoyos de 8 mm), articulado que permite la libre rotación de los rodillos de carga para evitar errores de falta de alineamiento y de fricción en los puntos de apoyo. Los ensayos se realizaron en control de desplazamiento ($v=0.5$ mm/min) y se registró la carga hasta rotura. Las muestras fracturadas se recogían cuidadosamente y se guardaban para posteriormente inspeccionar las superficies de fractura con un microscopio óptico con prisma de Nomarski en el objetivo de 15x para obtener mejor contraste de imagen, y así comprobar que el origen de fractura era la pregrieta Knoop y determinar su profundidad

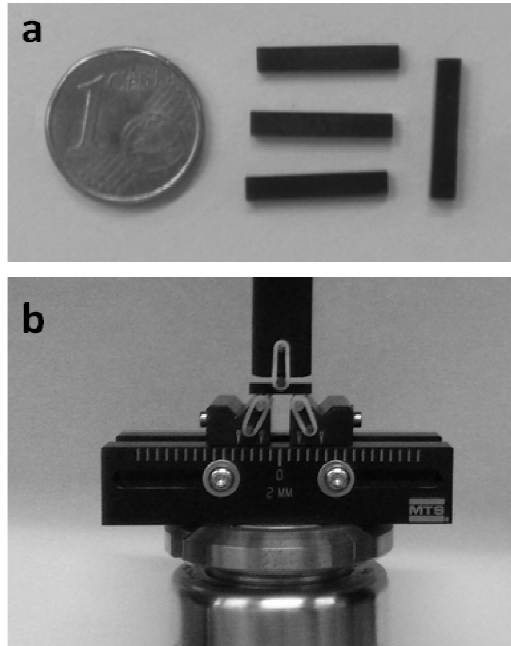


Figura A.16 a) y b) probetas de ensayos mecánicos y sistema de apoyos para el ensayo de tenacidad por flexión en tres puntos de barras con pre-grieta.

A.4.4 Módulo de rotura o resistencia a la flexión

La resistencia a la flexión se puede obtener por la fórmula de Navier, según las consideraciones que se hicieron en la sección anterior. Para la sección rectangular de una probeta con ancho B y altura t y con un momento flector de $PL/4$ para flexión en tres puntos, se obtiene:

$$\sigma = \frac{M}{I} \cdot y \quad (A.28)$$

Las probetas se mecanizaron de la misma forma que para los ensayos de tenacidad, con superficies plano-paralelas y cantos biselados y fueron ensayadas con el mismo equipo, con una distancia entre apoyos de 8 mm y velocidad del puente de carga de 0.5 mm/min.

Referencias del Anexo

- [1] C.P. Gazzara, D.R. Messier. *Determination of phase content of Si_3N_4 by X-ray diffraction analysis*. Am.Ceram. Soc. Bull. 1977; 56: 777.
- [2] E. García, R. Martínez, M. I. Osendi, P. Miranzo. *Método del "Pulso Láser" para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos*. Bol Soc Esp Ceram Vidrio (2001) 40, 289-294.
- [3] W.C. Oliver y G. M Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J Mater Res (1992) 7, 1564-1583.
- [4] D. Chicot, A. Tricoteaux. *Mechanical properties of ceramics by indentation: principle and applications*. INTECH (2010).
- [5] P. Sedlák, M. Landa, H. Seiner, L. Bicanová, L. Heller. *Non-contact resonant ultrasound spectroscopy for elastic constants measurements*. 1st International Symposium on Laser Ultrasonics, Montreal (2008).
- [6] J. C. Newman, I. S. Raju. *An empirical stress- intensity factor equation for the surface crack*. Engineering Fracture Mechanics (1981) 15, 185-192.
- [7] ASTM C1421-01b. *Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature*. (2007)

La presente tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- C. Ramírez, M. I Osendi. Toughening in ceramics containing graphene fillers. *Ceram Int* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.150>
- C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M. I. Osendi, P. Poza, S. M. Vega-Diaz, M. Terrones. Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si₃N₄ composites using graphene sheets. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014):161–169.
- M. Belmonte, C. Ramírez, J. González-Julián, J. Schneider, P. Miranzo, M. I. Osendi. The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics. *Carbon* 61 (2013):431-435.
- D. Hanaoka, Y. Fukuzawa, C. Ramírez, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte. Electrical discharge machining of ceramic/ carbon nanostructure composite. *Procedia CIRP* 6 (2013) 95-100
- C. Ramírez, S.M Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, F. M. Figueiredo, M. Terrones, M.I Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo. Synthesis of conducting graphene /Si₃N₄ composites by spark plasma sintering. *CARBON* 57 (2013) 425-432
- H. Seiner, P. Sedlak, M. Koller, M. Landa, C. Ramirez, M.I. Osendi, M. Belmonte. Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites. *Comp. Sci. Technol.* 75 (2013)93-97.
- P. Miranzo, C. Ramirez, B. Román, L. Garzon, H. R. Guiterrez, M. Terrones, C. Ocal, M.I. Osendi, M. Belmonte. In situ processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 1665-1674.
- Ramirez C, Osendi MI. Characterization of graphene nanoplatelets-Si₃N₄ composites by Raman spectroscopy. *J Eur Ceram Soc* 33 (2013) 471-47.
- Ramirez C, Figueiredo F, Miranzo P, Poza P, Osendi M I. Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity. *CARBON* 50 (10), 2012, 3607–3615.
- P. Miranzo, E. García, C. Ramírez, J. González-Julián, M. Belmonte and M. Isabel Osendi, Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures, *J. EUR. CERAM. SOC.*, 32 (8) (2012).1847-1854.
- C. Ramírez, L. Garzón, P. Miranzo, M.I. Osendi and C. Ocal. Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelets / silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy. *CARBON* 49 (2011) 3873-3880.

-M. Belmonte, J. González-Julian. C. Ramírez. J. Schneider, M.I. Osendi, P.Miranzo. Comportamiento frente al desgaste de materials compuestos de nitruro de silicio / nanoestructuras de carbono. *Proceedings. 6th Iberian Congress on Tribology. 2011*